Danielle Baeyens-Volant
Pascal Laurent
Nathalie Warzée

CHIMIE GÉNÉRALE
CHIMIE DES SOLUTIONS

EXERCICES ET MÉTHODES

Licence • PACES • CAPES



- Fiches de synthèse
- **100** QCM
- **115** questions Vrai/Faux
- **100** exercices d'entraînement



DUNOD


SHOUT
SHARE
IT

CHIMIE GÉNÉRALE CHIMIE DES SOLUTIONS

EXERCICES ET MÉTHODES

Licence • PACES • CAPES

Danielle Baeyens-Volant
Professeur émérite de la faculté de médecine
de l'Université Libre de Bruxelles

Pascal Laurent
Professeur chargé de cours à la faculté de médecine
de l'Université Libre de Bruxelles

Nathalie Warzée
Assistante pédagogique à la faculté de médecine
de l'Université Libre de Bruxelles

Copyright © 2017 Dunod.

DUNOD

Tout le catalogue sur
www.dunod.com



ÉDITEUR DE SAVOIRS

Illustration de couverture

© Phils Photography – Fotolia.com

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.
Le Code de la propriété intellectuelle du 1er juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.
Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2017

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-076593-5

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Copyright © 2017 Dunod.

Table des matières

Remerciements 6

1 Les solutions 7
QCM 39
Vrai ou faux 56
Exercices 63
Schéma de synthèse : Les solutions 79

2 Les équilibres ioniques : réactions d'oxydo-réduction 81
QCM 122
Vrai ou faux 144
Exercices 152
Schéma de synthèse : Les réactions d'oxydo-réduction 177

3 Les équilibres ioniques : réactions acido-basiques 179
QCM 231
Vrai ou faux 251
Exercices 259
Schéma de synthèse : Les réactions acido-basiques 280

4 Les équilibres ioniques : réactions de précipitation et de complexation 283
QCM 311
Vrai ou faux 332
Exercices 339
Schéma de synthèse : Les réactions de précipitation et de complexation 361

5 Tables de constantes 363

Index 377

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Comment utiliser

Les équilibres ioniques : réactions d'oxydo-réduction

2

MOTS-CLÉS

- transfert d'électrons
- oxydation, réduction
- oxydant, réducteur
- couples rédox
- état/nombre d'oxydation
- dismutation
- cellule galvanique
- pile voltaïque
- courant électrique
- électrode
- potentiel électrique
- cathode, anode
- pont ionique/salin
- schéma d'une pile
- force électromotrice
- potentiel d'électrode
- Faraday
- électrode standard à hydrogène
- potentiel de Galvani
- potentiel standard de réduction
- règle du gamma
- équation de Nernst
- pile de concentration
- électrolyse
- accumulateur
- pile primaire/secondaire

Objectifs

- Aider à la maîtrise d'un chapitre souvent ressenti comme ardu par la plupart des étudiants.
- Revoir et intégrer une série de définitions et de notions qui, parfaitement assimilées, suppriment la difficulté de ce chapitre tant redouté.
- Apprendre à élaborer des schémas de piles et à calculer leur force électromotrice.
- Montrer que les forces électromotrices des piles galvaniques fournissent un moyen pratique d'estimer quantitativement la spontanéité qu'ont les réactions d'oxydo-réduction à se produire.

4 chapitres
et leurs mots-clés

Retrouvez sur dunod.com des compléments d'information signalés dans l'ouvrage par (WWW). @

Des rappels de cours sous forme de fiches

Les solutions de non-électrolytes ne sont pas conductrices de l'électricité.

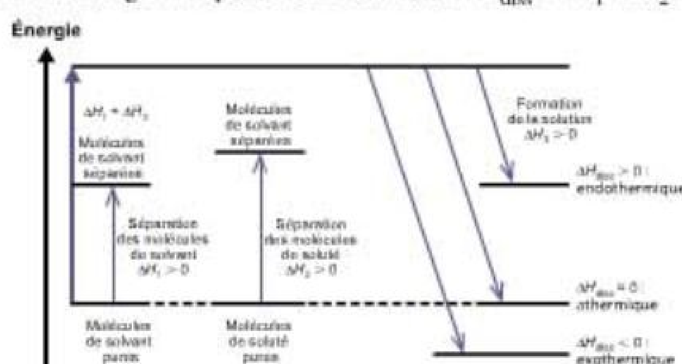
Exemple : Glucose (*s*) $\xrightarrow{H_2O}$ Glucose (*aq*)

Fiche 4

Mise en solution

Pour comprendre pourquoi certains composés se dissolvent et d'autres pas, deux grandeurs sont à prendre en considération : la chaleur associée à la mise en solution et les **interactions moléculaires** qui s'exercent entre le solvant et les solutés.

Pour qu'un soluté A puisse être mis en solution dans un solvant B, il faut rompre les interactions qui existent entre les molécules de soluté A (A–A, ΔH_2) et les interactions qui existent entre les molécules de solvant B (B–B, ΔH_1). Ensuite, des interactions soluté-solvant (A–B, ΔH_3) peuvent se former pour stabiliser le système. Le bilan de ces trois opérations peut correspondre à un processus endothermique, athermique ou exothermique comme le montre la figure ci-après. Nous avons donc : $\Delta H_{diss} = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$.

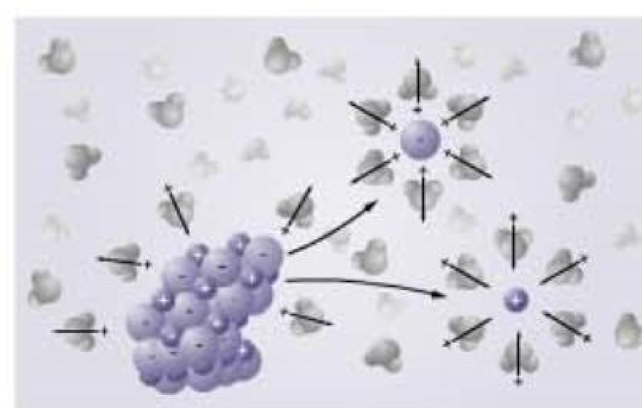


Si le solvant est aqueux, les interactions sont essentiellement des interactions de Van der Waals et des ponts hydrogène. Les interactions entre molécules de soluté (A–A) sont, selon le cas, soit ioniques (NaCl), soit de type Van der Waals (CH_3OH), soit des ponts hydrogène (glucose).

Interactions ioniques

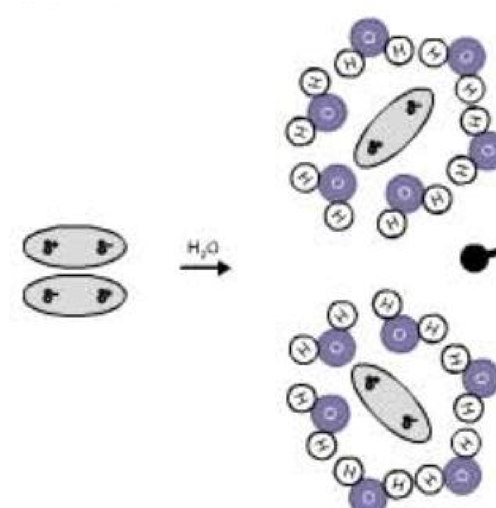
Dans un sel comme NaCl, le solide cristallin est ionique. La maille est occupée par des ions (anions-cations) disposés en alternance dans les trois directions de l'espace et qui s'attirent par des forces de Coulomb. Introduits dans l'eau, les ions formés créent avec l'eau des interactions ions-dipôles capables de conduire à la dislocation de la structure cristalline. Les ions libérés s'hydratent, c'est-à-dire qu'ils s'entourent d'une couche de molécules d'eau, ce qui empêche leur recombinaison.

14



Interactions de Van der Waals

Si les interactions entre les molécules de soluté polaire (A–A) sont de type Van der Waals (Keesom, Debye et London) et/ou des ponts hydrogène, ces molécules vont également se solvater, ou plus précisément s'hydrater dans l'eau, c'est-à-dire s'entourer d'un certain nombre de molécules d'eau.



De nombreux schémas

Lors de la mise en solution du soluté dans le solvant, les trois situations suivantes peuvent se rencontrer :

- Si les interactions A–A, B–B et A–B sont de même nature et de forces comparables, le soluté et le solvant se mélangeront de façon aléatoire, sans demande d'énergie. La variation d'enthalpie de dissolution sera athermique ($\Delta H_{diss} = 0$). La solution obtenue est dite « idéale ». Cette situation se rencontre par exemple lorsqu'un soluté de type hydrocarbure (*n*-hexane, A–A) est introduit dans un solvant également de type hydrocarbure (*n*-octane, B–B). Les interactions sont de type London (forces de dispersion) dans tous les cas (A–A, B–B et A–B).
- Si les interactions A–B sont plus nombreuses que les interactions A–A ou B–B, la dissolution sera exothermique ($\Delta H_{diss} < 0$).

Fiches | QCM | Vrai ou faux ? | Exercices | 1. Les solutions

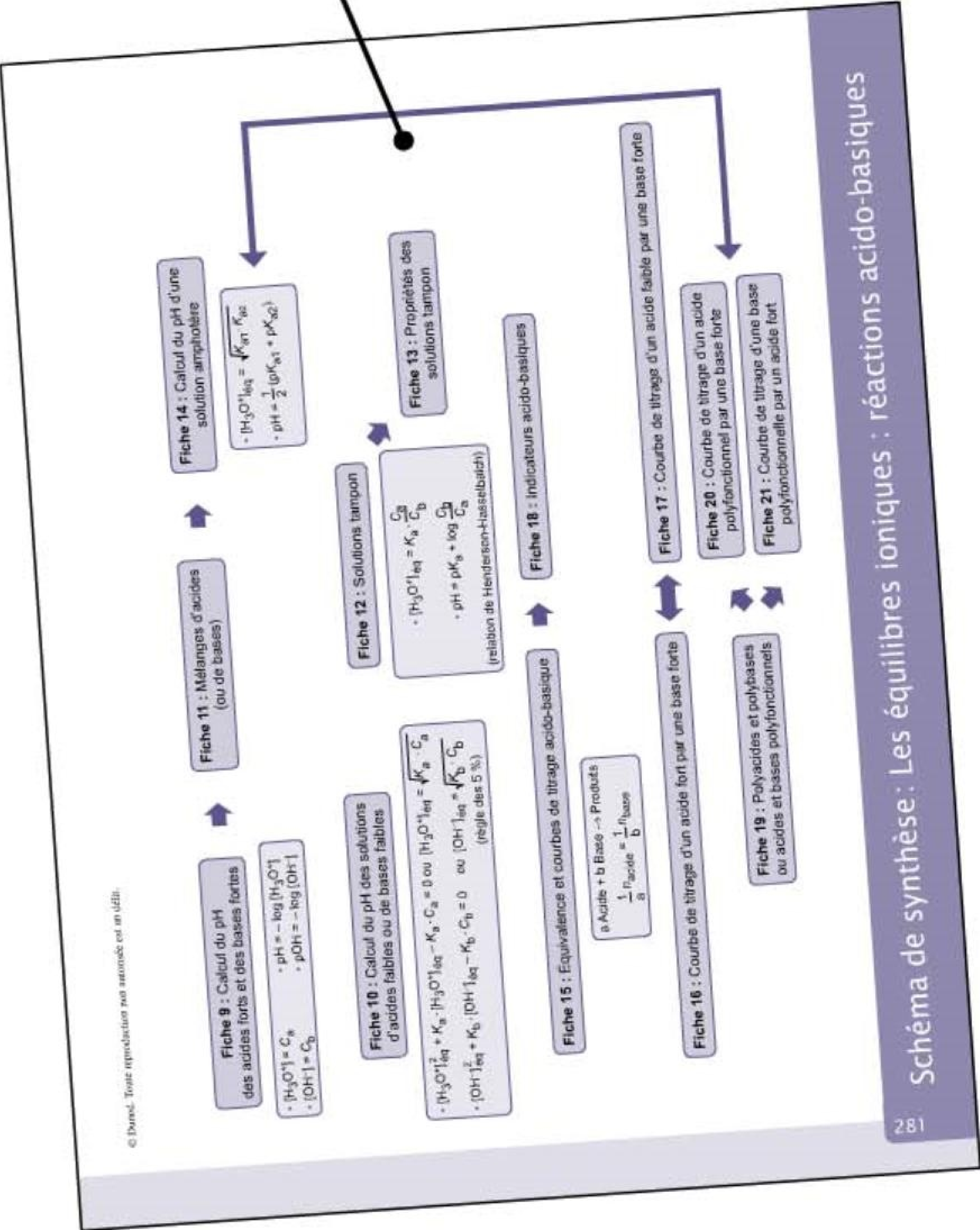
15

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Copyright © 2017 Dunod.

cet ouvrage ?

Des schémas de synthèse
en fin de chapitre



Des QCM
pour s'auto-évaluer

Des questions Vrai/Faux

Entraînement

Vrai ou faux ?

Entraînement

QCM

Des exercices pour s'entraîner

Entraînement

Exercices

Toutes les réponses commentées
avec des conseils méthodologiques

Réponses

Copyright © 2017 Dunod.

Remerciements

Une des ambitions de notre approche pédagogique est de proposer une méthode d'apprentissage de la chimie plus simple que celle qui est enseignée traditionnellement, tout en étant aussi complète que possible. Ce parti pris de simplicité nous a conduits à limiter le contenu de nos fiches aux seules bases nécessaires pour notre propos.

Nous tenons à vivement remercier tous nos collègues enseignants, collaborateurs et amis qui ont relu d'un œil particulièrement critique et constructif certains chapitres de cet ouvrage :

- Monsieur François Dabeux, Solvay s.a., Belgique
- Madame Michèle Devleeschauwer : Athénée Royal d'Auderghem, Belgique
- Monsieur Marcel Mbiyangandu Kadiata : Université Libre de Bruxelles (ULB), Belgique et Université de Lubumbashi et de Kinshasa, République Démocratique du Congo
- Madame Naouël Mostefaï : Haute Ecole Francisco Ferrer, Belgique
- Madame Béatrice Roy : Université de Montpellier II, France
- Madame Pauline Slosse : Université Libre de Bruxelles (ULB), Belgique
- Monsieur Philippe Snauwaert : Université de Namur (UNamur), Belgique
- Madame Nicole Van Eerdewegh : Université Libre de Bruxelles (ULB), Belgique
- Monsieur Thierry Visart de Bocarmé : Université Libre de Bruxelles (ULB), Belgique
- Monsieur Johan Wouters : Université de Namur (UNamur), Belgique
- Monsieur Jean-Yves Winum : Université de Montpellier II, France

Copyright © 2017 Dunod.

Les solutions

1

MOTS-CLÉS

- solution
- soluté
- solvant
- mélange
- masse volumique
- densité
- électrolyte fort/faible
- composé non-électrolyte
- interactions moléculaires
- solubilité
- concentration molaire
- concentration massique
- concentration équivalente
- fraction molaire/massique
- molalité
- loi de Henry
- pression/tension de vapeur
- loi de Raoult
- relation tonométrique
- propriétés colligatives
- loi ébullioscopique
- loi cryoscopique
- pression osmotique
- loi de van't Hoff
- osmolarité
- taux de dissociation
- degré d'ionisation
- solution isotonique
- milieu hypotonique
- milieu hypertonique
- dialyse

Objectifs

- Assimiler les notions fondamentales sur la caractérisation et le comportement des solutions aqueuses (et autres) ainsi que sur leurs propriétés colligatives.
- Associer qualitativement les propriétés macroscopiques des solutions aux interactions intermoléculaires à l'échelle atomique.
- Découvrir et comprendre les systèmes dispersés, en relation avec leur omniprésence dans notre quotidien.

Copyright © 2017 Dunod.

Fiche 1

Solutions – définition

La plupart des processus chimiques, biologiques et biochimiques ont lieu en solution et, très souvent, en solution aqueuse. Aussi, avant de détailler ces processus qui regroupent des réactions acido-basiques, des réactions d'oxydo-réduction, des réactions de précipitation et de complexation, est-il nécessaire de définir ce qu'on désigne sous le terme de solution et de présenter quelques-unes des propriétés macroscopiques et microscopiques de ces dernières.

Bien que les solutions soient extrêmement répandues dans la nature, il est difficile d'en donner une définition précise qui montre clairement et brièvement en quoi elles diffèrent des mélanges.

Une **solution** est un mélange homogène de différentes substances (mélanges gaz-gaz, gaz-liquide, gaz-solide, liquide-liquide, solide-liquide ou solide-solide). Dans cet ouvrage, nous n'aborderons que le cas des solutions liquides, qui résultent de la dissolution d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz dans un liquide. La substance dissoute est appelée **soluté**, alors que le liquide joue le rôle de **solvant**. Notez que, dans ce « mélange », les espèces ne sont pas chimiquement liées (pas de liaisons) mais sont physiquement liées (interactions intermoléculaires).

Une *solution diluée* est une solution qui contient moins de 1 % (en masse) de soluté.

Lorsque les proportions de soluté et de solvant sont voisines, on parle plus souvent de **mélange** et pas de solution. Il n'y a cependant pas de démarcation nette entre mélange et solution.

Fiche 2

Solvants

Il existe différents types de solvant qu'on peut classer selon leur polarité. On distingue ainsi les **solvants polaires** et les **solvants non polaires** ou **apolaires**.

Parmi les solvants polaires, on distingue les **solvants polaires protiques** (**solvants protogènes**) qui possèdent un moment dipolaire non nul et un (ou plusieurs) atome(s) d'hydrogène susceptible(s) de former des **ponts hydrogène** [*exemples* : eau, méthanol (CH_3OH), éthanol (C_2H_5OH)][1]. Quant aux **solvants polaires aprotiques**, ils possèdent également un moment dipolaire non nul mais sont dénués d'atomes d'hydrogène susceptibles de former des ponts hydrogène [*exemples* : acétonitrile (CH_3CN), diméthylsulfoxyde ($(CH_3)_2SO$), tétrahydrofurane (C_4H_8O)].

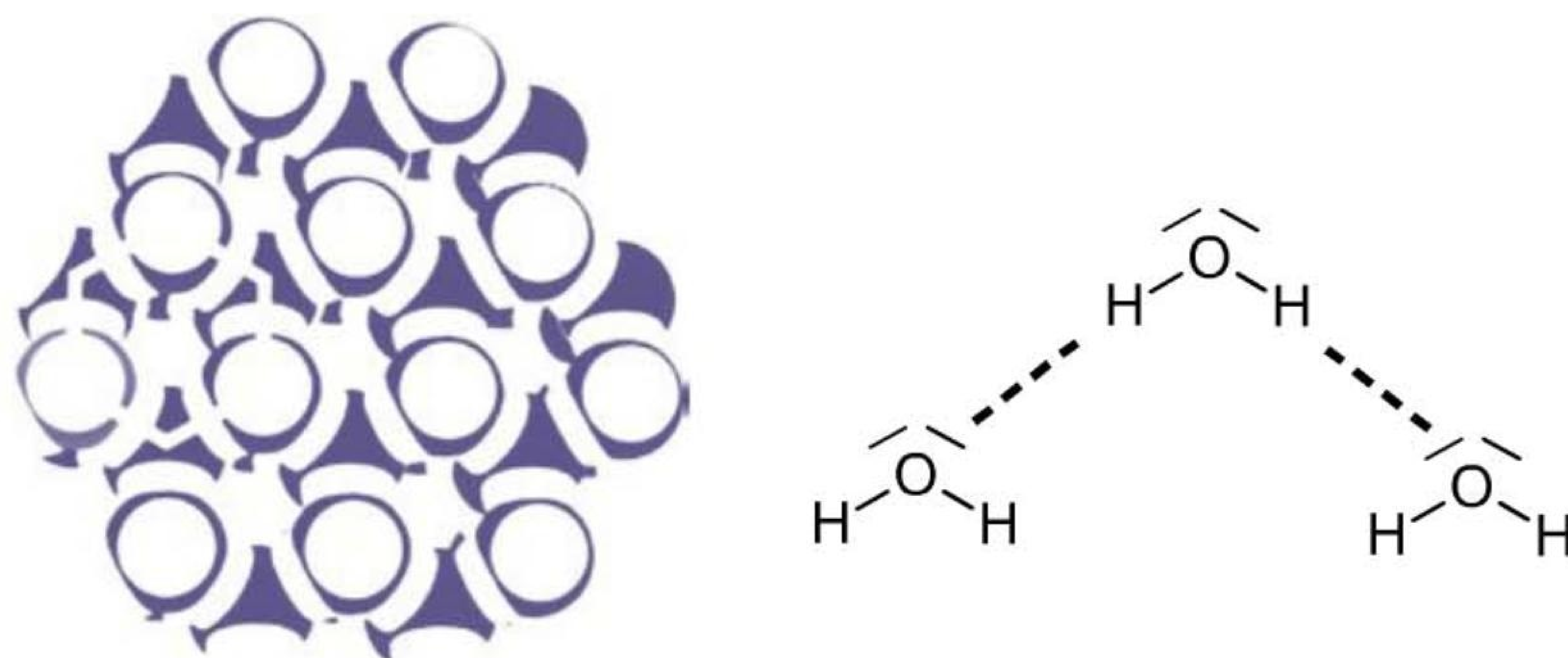
Les **solvants apolaires aprotiques** possèdent un moment dipolaire permanent nul. Il s'agit par exemple des hydrocarbures linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques comme les alcanes, les alcènes, les arènes ou le tétrachlorure de carbone. Il n'existe pas de solvants apolaires protiques.

Dans ce chapitre, nous aborderons essentiellement les réactions en solution aqueuse. L'eau est en effet un solvant « universel » capable de dissoudre une quantité impressionnante de solutés, aussi bien ioniques, moléculaires que covalents. L'eau est essentielle à la vie animale et végétale. Elle est le principal constituant du corps humain (65 % en masse) et couvre les trois quarts de la surface du globe.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.

L'eau jouit de propriétés assez exceptionnelles. Celles-ci résultent, d'une part, de la polarité de la molécule et, d'autre part, de sa capacité à pouvoir former des **liaisons hydrogène** entre ses molécules. Ces interactions intermoléculaires créent, à l'état solide, une structure tétraédrique parfaitement organisée qui assure au solide une texture « lacunaire et aérée » qui rend la glace plus légère que l'eau liquide et lui permet de flotter.



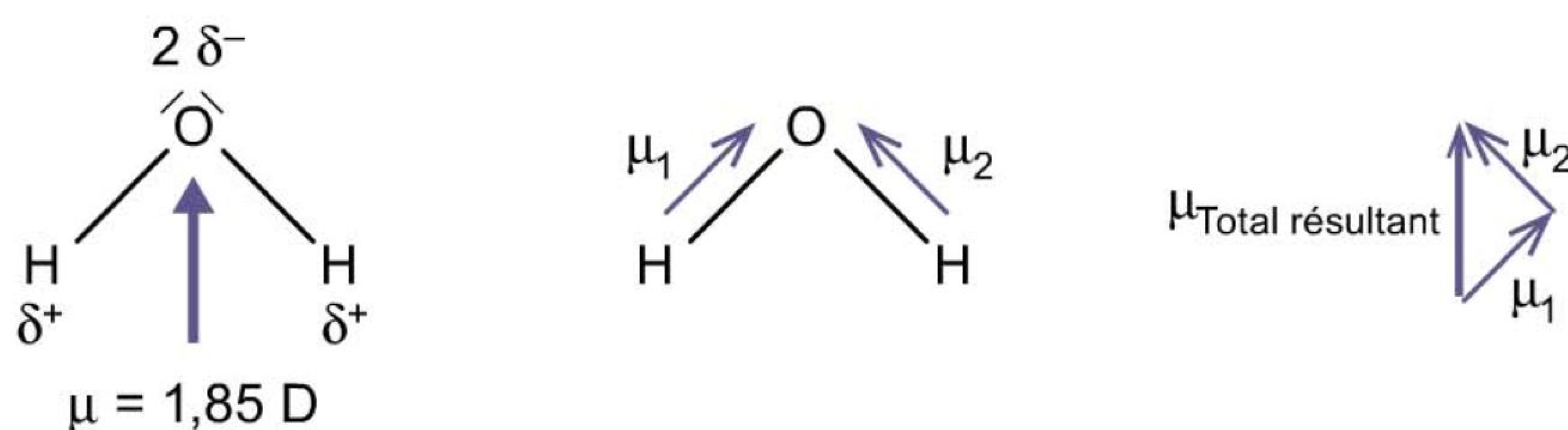
Les traits pleins représentent des liaisons covalentes et les traits pointillés les ponts hydrogène. Chaque atome d'oxygène possède deux doublets non liants.

L'eau peut également, à l'état liquide, établir des ponts hydrogène avec d'autres molécules, facilitant de la sorte leur mise en solution (*exemple* : eau-glucose). Le pont hydrogène est une interaction faiblement énergétique (quelques kilojoules) par rapport à une liaison covalente (plusieurs centaines de kilojoules).

Pour comprendre l'importance de l'eau dans le monde animal et le monde végétal, nous allons rappeler quelques propriétés remarquables de cette molécule, soit comme corps pur, soit dans son rôle de solvant.

Polarité

L'eau est une molécule composée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène liés par une liaison covalente polarisée. C'est une molécule coudée qui possède un dipôle permanent résultant de la polarisation des liaisons entre l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène qui ne se partagent pas équitablement les électrons.



Les atomes d'hydrogène, moins électronégatifs, sont pauvres en électrons et portent en conséquence une charge partielle positive δ^+. L'atome d'oxygène *plus électronégatif* est, quant à lui, plus riche en électrons et est porteur d'une charge partielle négative $2\delta^-$. La charge de l'atome d'oxygène doit être deux fois plus grande puisqu'elle doit compenser les deux fractions de charges positives des deux atomes d'hydrogène.

Les molécules d'eau sont des molécules polaires qui exercent entre elles, outre les interactions de London, essentiellement des interactions électrostatiques de Keesom (interactions dipôle permanent-dipôle permanent). Les interactions entre les doublets non liants de l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène δ^+ de molécules voisines sont des interactions particulières qui portent le nom de **liaisons** ou **ponts hydrogène**.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

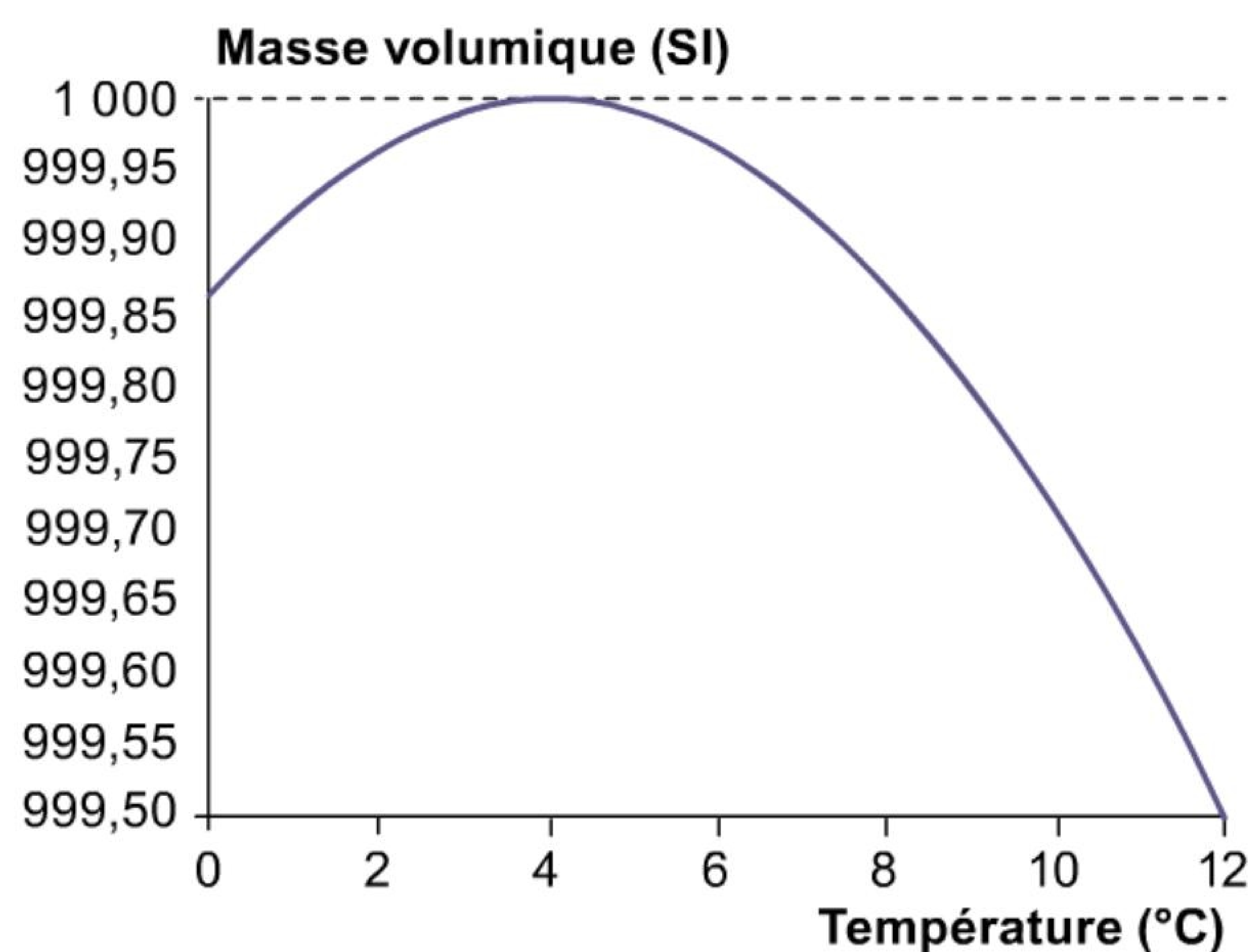
Comme, à l'état liquide, ces interactions se forment et se rompent en permanence, la structure de l'eau n'est pas figée.

Masse volumique – densité

Pour les solutions aqueuses, la densité et la masse volumique sont étroitement liées :

$$d_{\text{solution}} = \frac{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{solution}}}{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{eau à 4 °C}}}$$

Contrairement aux autres liquides, l'eau affiche un maximum de densité à l'état liquide. C'est en effet à 4 °C que l'eau présente une densité maximale. À 0 °C, au moment de la fusion de la glace, une partie des ponts hydrogène (environ 15 %) est détruite. Comme ces ponts servaient à maintenir la structure tétraédrique « aérée » de la glace, celle-ci s'effondre et les molécules peuvent dès lors occuper, pour une même masse, un volume plus petit. En conséquence, la masse volumique augmente. Elle est égale à 1,00 à la température de 4 °C.



Capacité calorifique

La **capacité calorifique molaire** particulièrement élevée de l'eau résulte de la structure organisée de l'eau liquide. Il existe en effet, à l'état liquide, des agrégats de molécules reliées entre elles par des ponts hydrogène.

Ces ponts hydrogène contribuent à l'augmentation du nombre de degrés de liberté de mouvements des molécules (vibrations des liaisons covalentes + vibrations des ponts hydrogène). Les molécules sont dès lors capables de dissiper une plus grande quantité d'énergie.

Rappelons que les capacités calorifiques molaires ont été définies précédemment[1] comme les dérivées partielles des fonctions d'état U (énergie interne) et H (enthalpie) par rapport à la température :

$$C_{\text{V}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\text{V}},\ C_{\text{P}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\text{P}}$$

Copyright © 2017 Dunod.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

C_v est la capacité calorifique molaire définie à volume constant.
C_p est la capacité calorifique molaire définie à pression constante.

Pour les liquides : $C_P \approx C_V$.
La capacité calorifique molaire de l'eau est d'environ 75,3 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.
Elle est de 32,7 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ pour Na(*l*) et de 28,0 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ pour Hg(*l*). Elle est également beaucoup plus élevée que dans l'eau solide (37,7 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) et dans la vapeur d'eau (33,6 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) au moment où tous les ponts hydrogène ont été détruits.

Constante diélectrique

Un paramètre intéressant qui caractérise l'eau est sa constante diélectrique, grandeur qui reflète la polarisabilité électrique du milieu. Plus la constante diélectrique d'un solvant liquide (l'eau en particulier) est élevée, plus sa capacité à dissocier un composé ionique est importante.

La **constante diélectrique ε_r** de l'eau vaut 78,5 à 25 °C. Elle peut être définie en se référant à la loi de Coulomb qui stipule que deux particules chargées, q_1 et q_2, séparées par une distance r dans un milieu liquide, exercent une force qui se calcule d'après la relation :

$$F = \frac{k \cdot q_1 \cdot q_2}{\varepsilon_r \cdot r^2}$$

k est une constante de proportionnalité.

Cela signifie qu'en solution aqueuse, les forces d'attractions qui s'exercent entre ions de signes contraires sont réduites d'un facteur égal à la valeur de la constante diélectrique et du carré de la distance.

N.B. : Les liquides caractérisés par des constantes diélectriques faibles ($\varepsilon_r < 3$) sont de médiocres solvants pour les composés ioniques. L'acétone (CH_3COCH_3) est un liquide caractérisé par une constante diélectrique de 21, l'éthanol (C_2H_5OH) de 24 et le méthanol (CH_3OH) de 33. Ces solvants, moins efficaces que l'eau, sont néanmoins capables de dissoudre en partie les composés ioniques.

Points de fusion et d'ébullition

L'eau possède des points de fusion et d'ébullition élevés (0 et 100 °C, sous 1 atm) par rapport à d'autres composés de masse molaire voisine.

	M ($g \cdot mol^{-1}$)	T_{cong} (°C)	$T_{éb}$ (°C)	Type d'interactions
CH_4	16,05	−182	−164	London
NH_3	17,04	−78	−33	London – Keesom – Debye et ponts hydrogène
H_2O	18,02	0	100	London – Keesom – Debye et ponts hydrogène (plus énergétiques)

Ces valeurs sont le reflet des interactions plus importantes entre les molécules d'eau qu'entre les molécules de CH_4 ou de NH_3. Au point de fusion, lorsque l'eau passe de l'état solide à l'état liquide, à température et pression constantes, une certaine quantité d'énergie est absorbée sous forme de chaleur sans que cela n'élève la température du système. L'énergie communiquée sert à augmenter l'entropie (désordre du système) en rompant une partie des ponts hydrogène (± 15 %). Cette énergie est aussi appelée chaleur latente de fusion. De même, à la température d'ébullition, la quantité d'énergie nécessaire à la

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

transformation de l'eau liquide en vapeur d'eau, aussi appelée chaleur latente d'ébullition, ne sert pas à augmenter la température du liquide mais bien à désorganiser davantage le système en rompant les ponts hydrogène restants (± 85 %).[1]

Ces changements d'état sont des phénomènes endothermiques. À la température du changement de phase, la **variation d'enthalpie standard de fusion de l'eau** est égale à 6,01 $kJ \cdot mol^{-1}$ et la **variation d'enthalpie standard de vaporisation de l'eau** vaut 40,7 $kJ \cdot mol^{-1}$.

N.B. : La variation d'enthalpie standard de vaporisation de l'eau vaut 44,0 $kJ \cdot mol^{-1}$ à 25 °C.

Remarque

La formation de la glace met en jeu une importante quantité de chaleur. Cela explique pourquoi la neige se forme lentement en hiver et fond lentement au printemps.

Fiche 3

Solutés

En phase aqueuse, les solutés peuvent être classés en différentes catégories selon le comportement qu'ils adoptent dans l'eau :

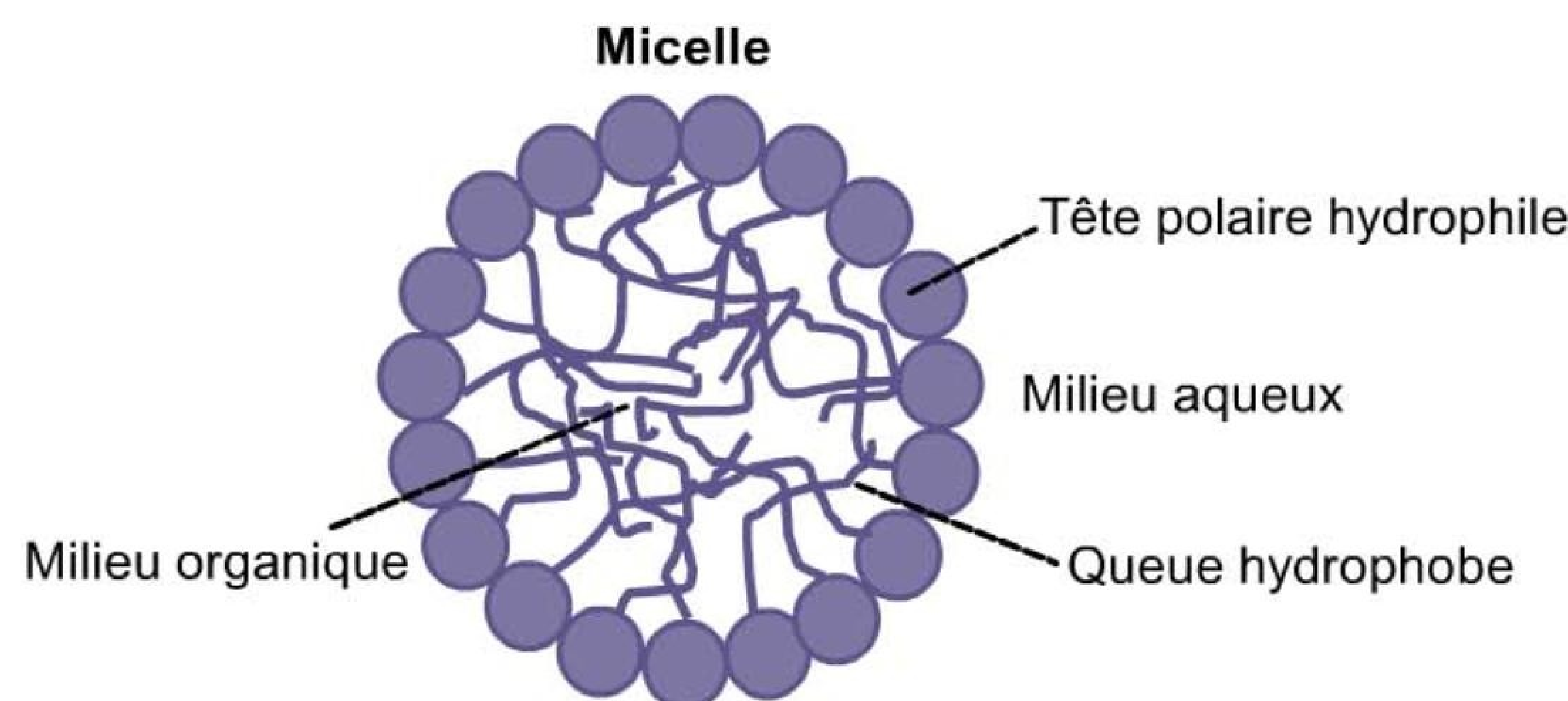
On distingue ainsi :

– les **composés polaires** (ioniques ou non) qui peuvent être des électrolytes forts, faibles ou des non-électrolytes ;

– les **composés non polaires** qui ne se dissolvent pas dans la phase liquide aqueuse et sont donc insolubles ;

– les **composés** au comportement « dual », qu'on appelle **amphiphiles**. Ces composés possèdent une partie polaire ou ionique et une partie non polaire au sein de la même molécule. Leur solubilité est limitée et ils cherchent à s'organiser dans l'eau de manière à satisfaire leurs deux pôles opposés. Ces composés s'organisent en **micelles** en solution aqueuse et sont dits lyotropes (terme propre aux cristaux liquides).

Exemple : $CH_3(CH_2)_nCOOH$ avec $n \geqslant 12$ – acide gras



Copyright © 2017 Dunod.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Remarque

Certains composés non polaires, comme le benzène (C_6H_6) et l'éthoxyéthane (éther diéthylique, $CH_3CH_2OCH_2CH_3$), sont partiellement solubles dans l'eau.

Électrolytes forts

Les **électrolytes forts** sont des composés ioniques ou covalents qui existent exclusivement sous forme d'ions en solution aqueuse.

Les solutions d'électrolytes forts sont conductrices de l'électricité.

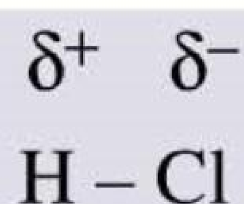
Exemples :

– composé ionique : $NaCl\ (s) \xrightarrow{H_2O} Na^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$

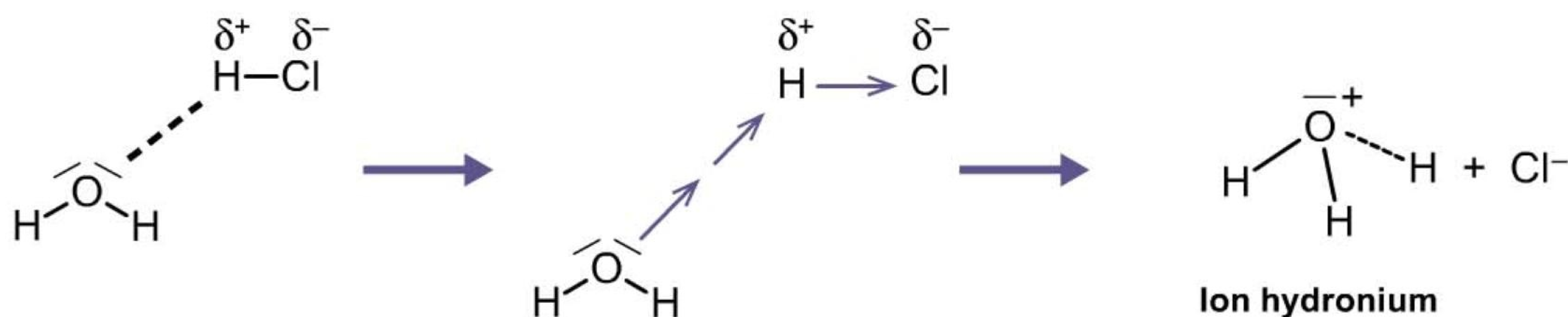
– composé covalent : $HCl\ (aq) + H_2O\ (l) \rightarrow H_3O^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$

N.B. : Dans le cas des composés covalents (comme HCl), on ne considère pas la réaction comme une dissociation (processus physique) mais plutôt comme un transfert de proton (processus chimique).

Notons que, dans le cas du chlorure d'hydrogène H–Cl, le composé possède, à l'état gazeux, une structure covalente polarisée :



En solution, il existe dès lors une attraction importante entre l'atome d'hydrogène δ^+ du chlorure d'hydrogène et un doublet non liant de l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau voisine avec formation d'un pont hydrogène. Le doublet non liant de l'atome d'oxygène de l'eau (base de Lewis) va attirer l'atome d'hydrogène d'HCl (acide de Lewis) pour former une nouvelle liaison avec une molécule d'eau et former un ion hydronium H_3O^+.

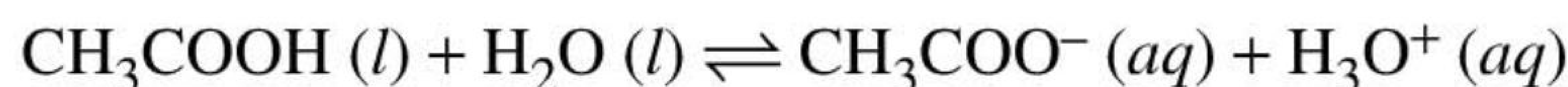


Électrolytes faibles

En phase aqueuse, les **électrolytes faibles** ne sont que partiellement dissociés. Ils existent sous forme d'un mélange de formes ioniques et de formes moléculaires en équilibre.

Les solutions d'électrolytes faibles sont de mauvais conducteurs de l'électricité.

Exemples : NH_3, CH_3COOH, C_2H_5COOH…



$$CH_3COOH\ (l) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons CH_3COO^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$

Non-électrolytes

Une substance qui existe exclusivement sous forme moléculaire en solution aqueuse est dite **non-électrolyte**. L'éthanol et le glucose sont deux substances non-électrolytes.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

Les solutions de non-électrolytes ne sont pas conductrices de l'électricité.

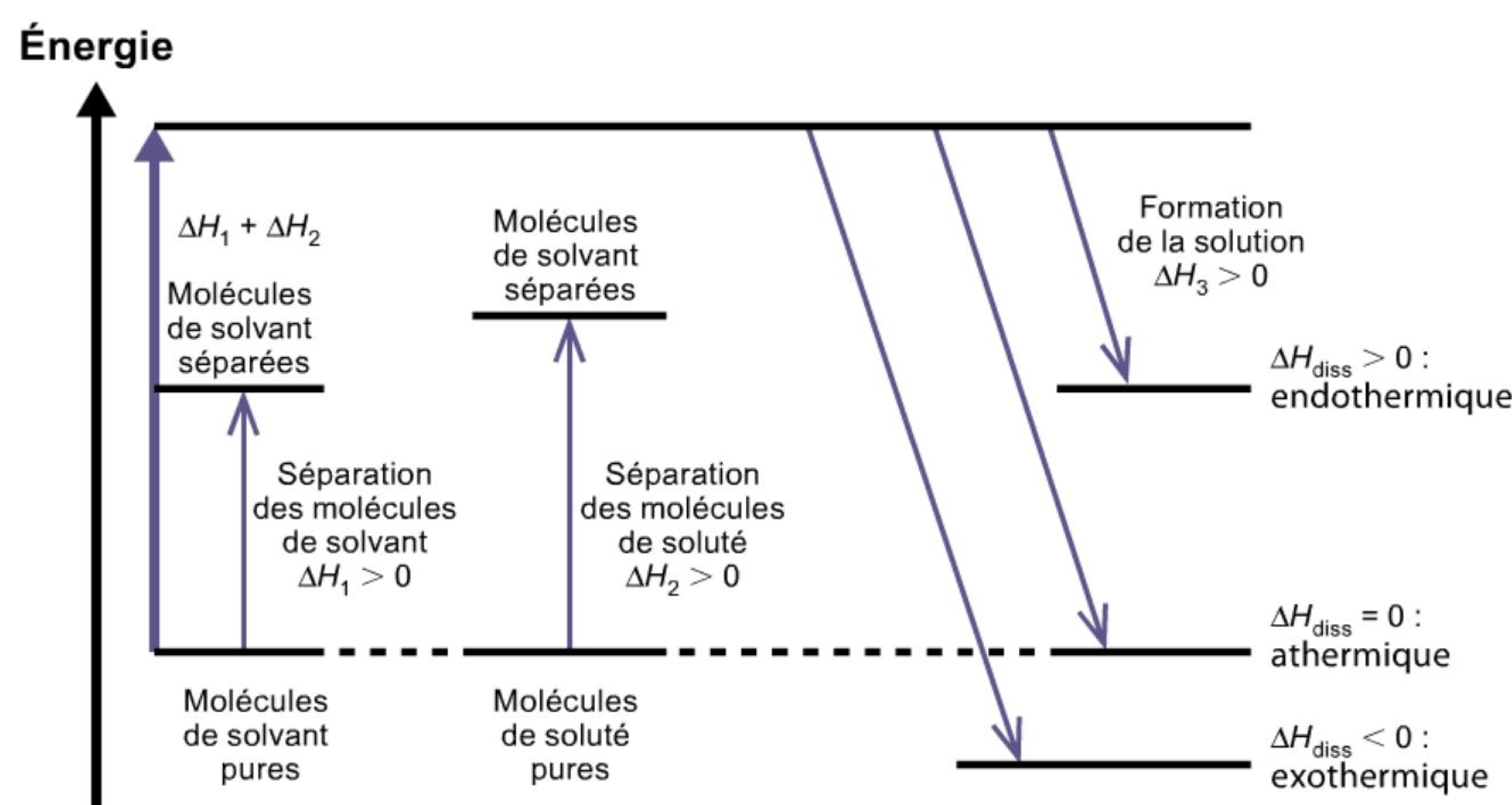
Exemple : Glucose (s) $\xrightarrow{H_2O}$ Glucose (aq)

Fiche 4

Mise en solution

Pour comprendre pourquoi certains composés se dissolvent et d'autres pas, deux grandeurs sont à prendre en considération : la chaleur associée à la mise en solution et les **interactions moléculaires** qui s'exercent entre le solvant et les solutés.

Pour qu'un soluté A puisse être mis en solution dans un solvant B, il faut rompre les interactions qui existent entre les molécules de soluté A (A–A, ΔH_2) et les interactions qui existent entre les molécules de solvant B (B–B, ΔH_1). Ensuite, des interactions soluté-solvant (A–B, ΔH_3) peuvent se former pour stabiliser le système. Le bilan de ces trois opérations peut correspondre à un processus endothermique, athermique ou exothermique comme le montre la figure ci-après. Nous avons donc : $\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$.

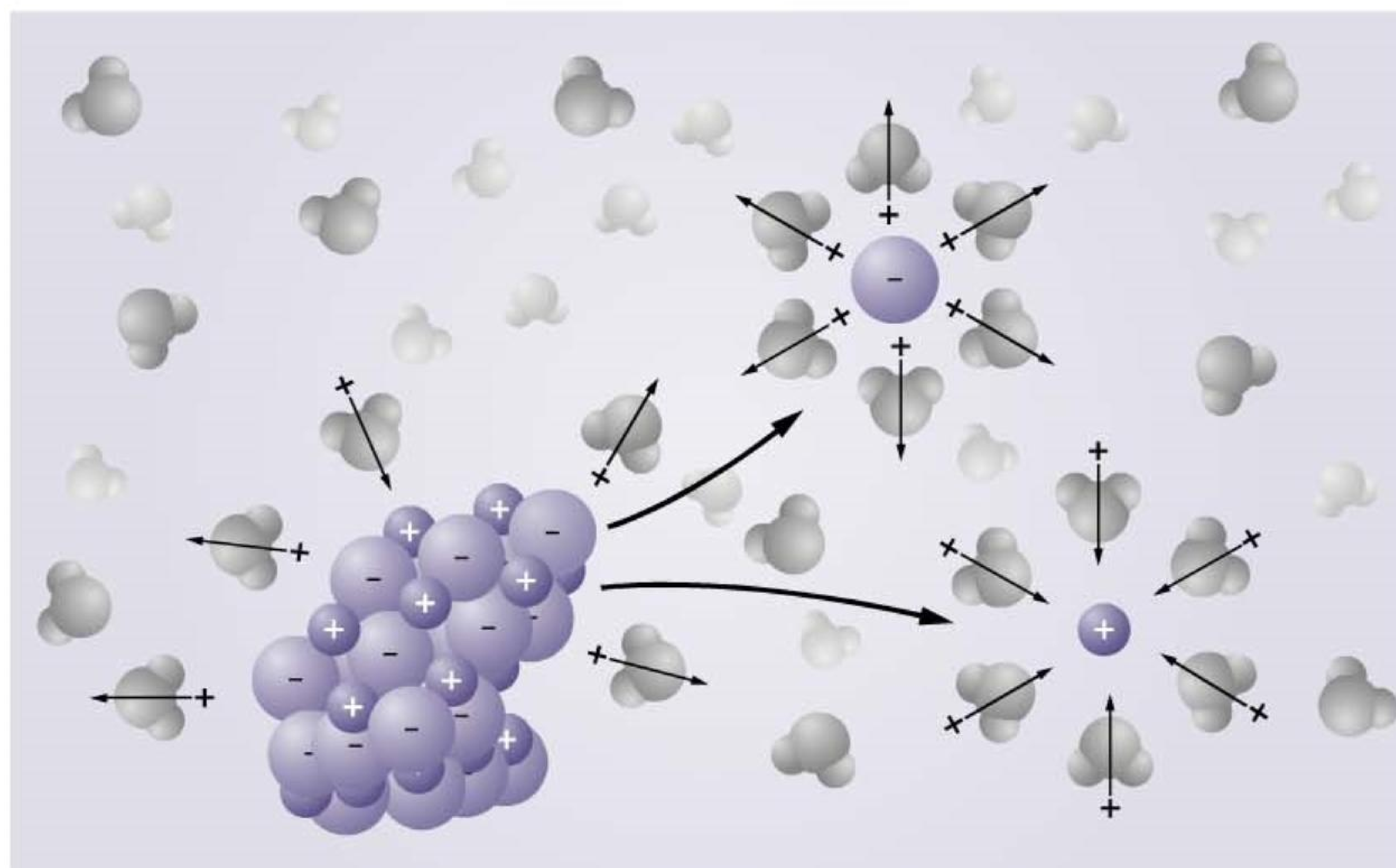


Si le solvant est aqueux, les interactions sont essentiellement des interactions de Van der Waals et des ponts hydrogène. Les interactions entre molécules de soluté (A–A) sont, selon le cas, soit ioniques (NaCl), soit de type Van der Waals (CH_3OH), soit des ponts hydrogène (glucose).

Interactions ioniques

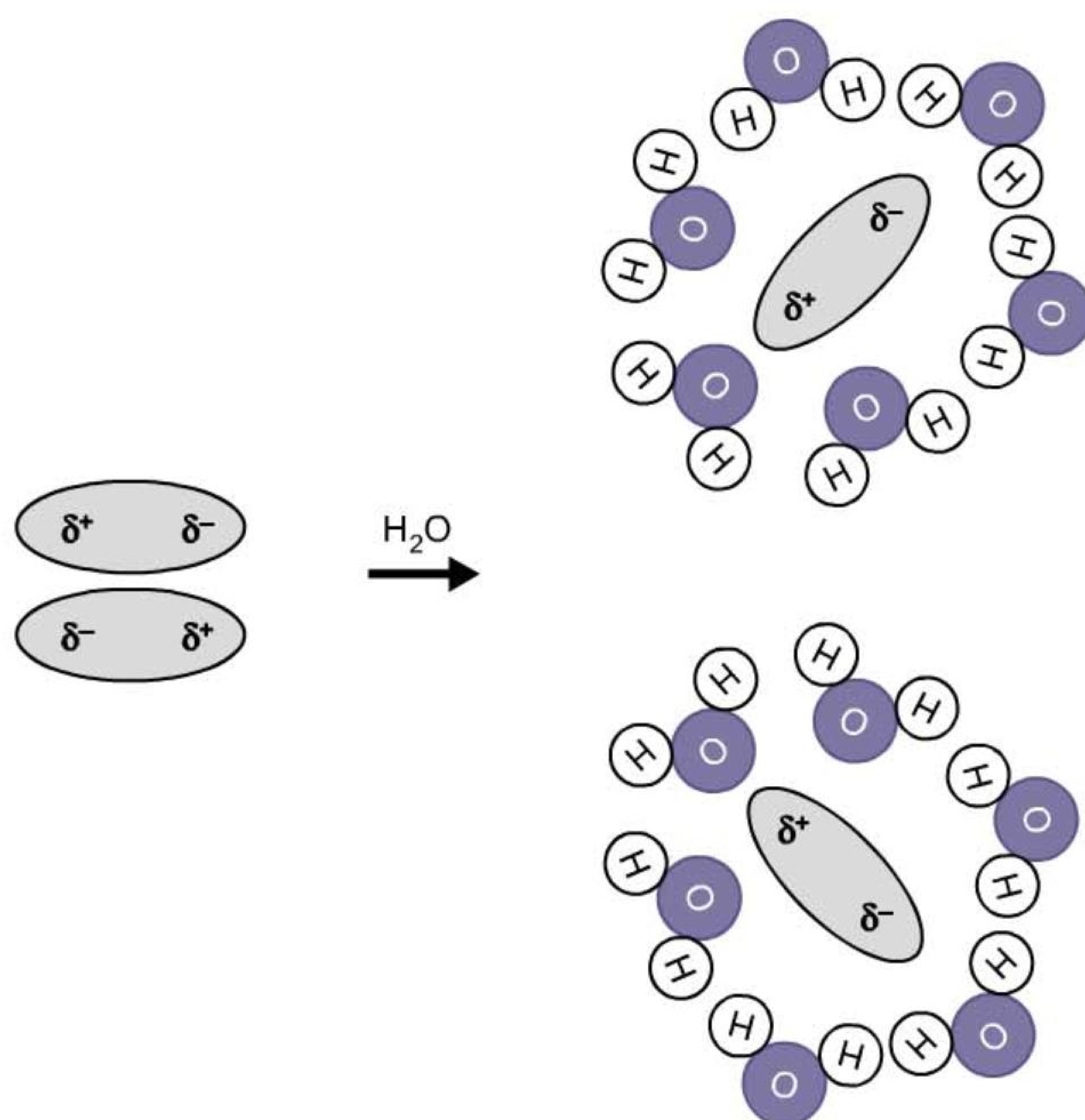
Dans un sel comme NaCl, le solide cristallin est ionique. La maille est occupée par des ions (anions-cations) disposés en alternance dans les trois directions de l'espace et qui s'attirent par des forces de Coulomb. Introduits dans l'eau, les ions formés créent avec l'eau des interactions ions-dipôles capables de conduire à la dislocation de la structure cristalline. Les ions libérés s'hydratent, c'est-à-dire qu'ils s'entourent d'une couche de molécules d'eau, ce qui empêche leur recombinaison.

Copyright © 2017 Dunod.



Interactions de Van der Waals

Si les interactions entre les molécules de soluté polaire (A–A) sont de type Van der Waals (Keesom, Debye et London) et/ou des ponts hydrogène, ces molécules vont également se solvater, ou plus précisément s'hydrater dans l'eau, c'est-à-dire s'entourer d'un certain nombre de molécules d'eau.



Lors de la mise en solution du soluté dans le solvant, les trois situations suivantes peuvent se rencontrer :

- Si les interactions A–A, B–B et A–B sont de même nature et de forces comparables, le soluté et le solvant se mélangeront de façon aléatoire, sans demande d'énergie. La variation d'enthalpie de dissolution sera athermique ($\Delta H_{diss} = 0$). La solution obtenue est dite « idéale ». Cette situation se rencontre par exemple lorsqu'un soluté de type hydrocarbure (*n*-hexane, A–A) est introduit dans un solvant également de type hydrocarbure (*n*-octane, B–B). Les interactions sont de type London (forces de dispersion) dans tous les cas (A–A, B–B et A–B).
- Si les interactions A–B sont plus nombreuses que les interactions A–A ou B–B, la dissolution sera exothermique ($\Delta H_{diss} < 0$).

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Cette situation se rencontre lorsqu'un soluté polaire (CH_3OH) est introduit dans un solvant polaire (eau). Les interactions dans le méthanol et dans l'eau sont de type London, Debye, Keesom et ponts hydrogène. Néanmoins, les ponts hydrogène entre le soluté et le solvant se formeront plus facilement qu'entre deux molécules de soluté (A–A), l'eau étant une molécule plus petite et moins encombrante qu'une molécule de méthanol.

• Si les interactions A–B sont moins nombreuses que les interactions A–A ou B–B, la dissolution sera endothermique ($\Delta H_{diss} > 0$).
Cette situation se rencontre lorsqu'un soluté apolaire (*n*-hexane) est introduit dans un solvant polaire (eau). Elle conduira à une séparation de phases.

Fiche 5

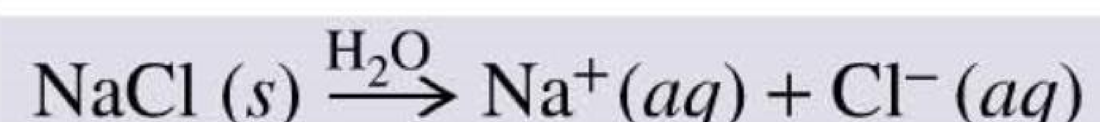
Pouvoir de solvatation

Cas des solutés solides

Quand du chlorure de sodium (NaCl) solide est dissous dans l'eau, tous les éléments formés (ions) sont uniformément dispersés au sein de la solution. Celle-ci est homogène pour autant que la concentration en NaCl dissous ne dépasse pas sa solubilité ($357\ g \cdot L^{-1}$ à 25 °C).

Si NaCl(*s*) est le soluté et l'eau le solvant :
La **dissolution des solides ioniques** dans l'eau se déroule en trois étapes : 1) dissociation du solide en ions, 2) solvatation des ions par les molécules du solvant, 3) dispersion des ions dans le solvant.

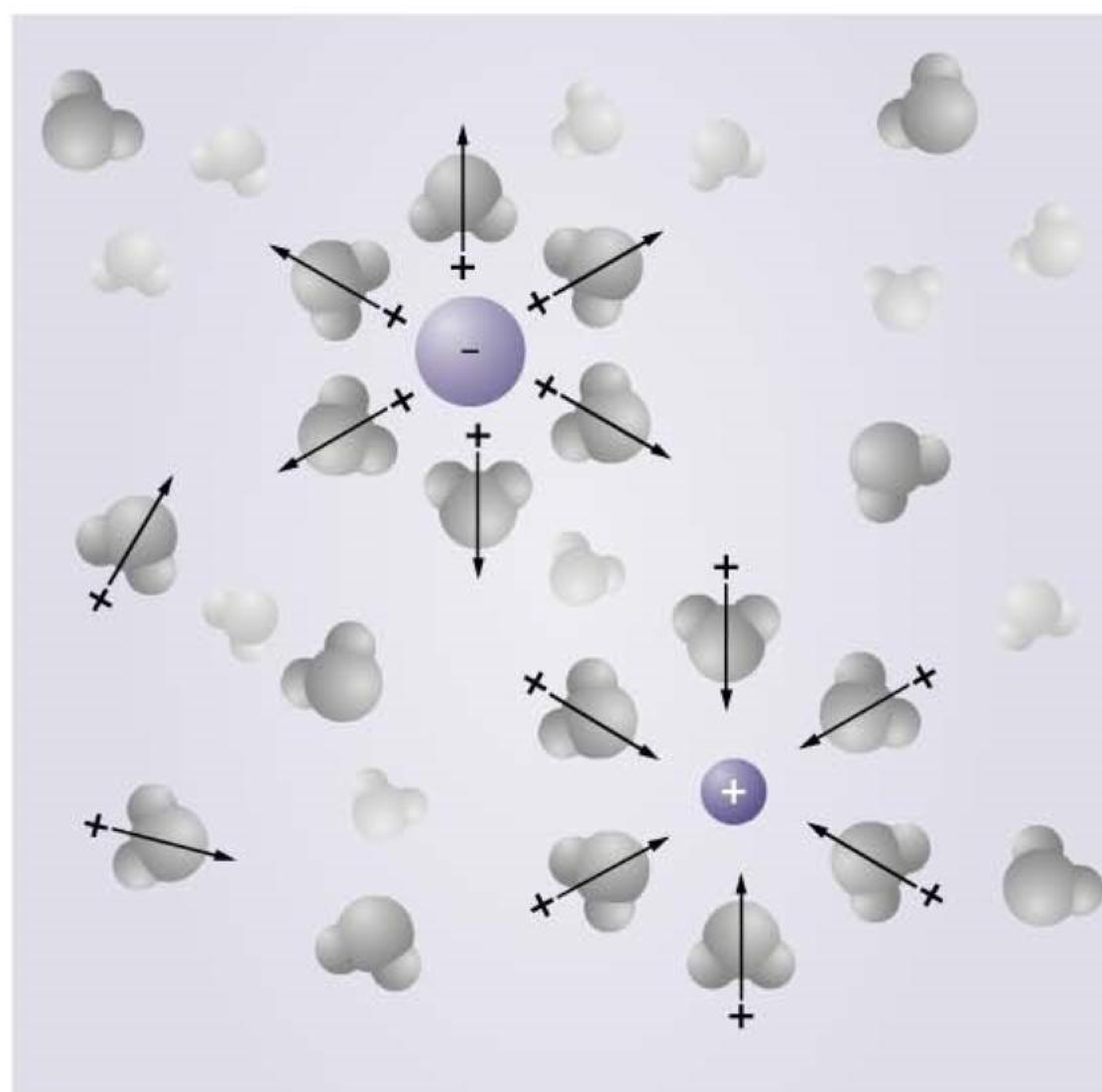
La dissolution se représente par l'équation suivante :



$$NaCl\ (s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-\ (aq)$$

Dans ce cas précis, il s'agit d'une dissociation.
La nature du solvant est indiquée sur la flèche.

Les ions formés, $Na^+(aq)$ et $Cl^-(aq)$, qui se détachent du cristal sont, à la suite d'interactions électrostatiques ions–dipôles, entourés par une couche de molécules d'eau, qui les protège d'une recombinaison éventuelle : ils sont **solvatés** (on peut préciser dans ce cas hydratés par des molécules d'eau).



Copyright © 2017 Dunod.

La formation d'un ion solvaté est un processus exothermique, qui stabilise le système en lui faisant perdre de l'énergie.

La dissolution d'un soluté solide peut se représenter comme s'effectuant en deux étapes hypothétiques :

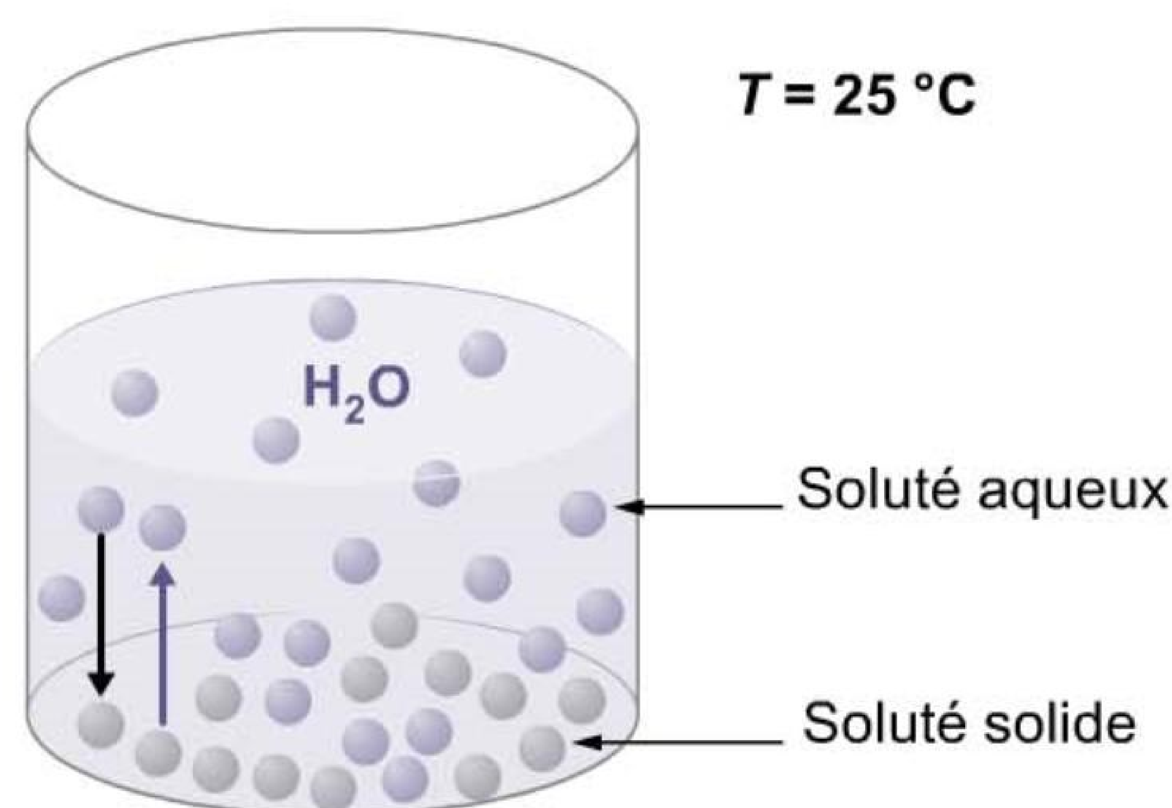


$$\text{Soluté solide} \xrightarrow{(1)} \text{soluté liquide} \xrightarrow{(2)} \text{soluté en solution}$$

Le solide, une fois sous forme liquide, peut former, avec le solvant, une **solution idéale** qui n'implique aucun changement d'énergie. Au contraire, la dissolution implique, quant à elle, une absorption d'énergie ΔH_{diss} qui dépend de l'importance des forces d'attractions entre les molécules du soluté. En conséquence, alors que la tendance vers l'entropie maximale favorise la dissolution du solide, la tendance vers l'énergie minimale contrecarre cette dissolution. La solubilité du soluté est donc limitée et il se forme une solution qui représente le meilleur compromis entre une entropie portée au maximum et une énergie réduite au minimum.

La quantité de soluté solide qui peut être introduite en solution dépend entre autres de la nature du soluté.

> *Exemple* : La quantité de NaCl(*s*) qui peut être introduite dans 1 L d'eau à 20 °C est de 357 g et celle de KCl(*s*) est de 344 g. Ces concentrations correspondent à la quantité maximale de sel qu'on peut introduire dans un volume donné d'eau avant que ne se dépose un solide au fond du récipient, à une température choisie. Au moment où le solide apparaît et sédimente, on dit que la solution est **saturée**.



À la saturation, un **équilibre dynamique** s'installe entre le solide et le liquide. À l'échelle moléculaire, cela signifie que la vitesse de passage du soluté de l'état solide dans la phase aqueuse est égale à la vitesse du processus inverse.

Lorsqu'on est à saturation, la **solubilité** est définie comme la quantité maximale d'une substance qu'il est possible de dissoudre dans un volume donné de solvant, à une température qui doit être précisée car, dans la plupart des cas, la solubilité d'un composé en dépend.

La solubilité *s* d'un composé A(*s*) dans un solvant est donc sa concentration à l'équilibre :

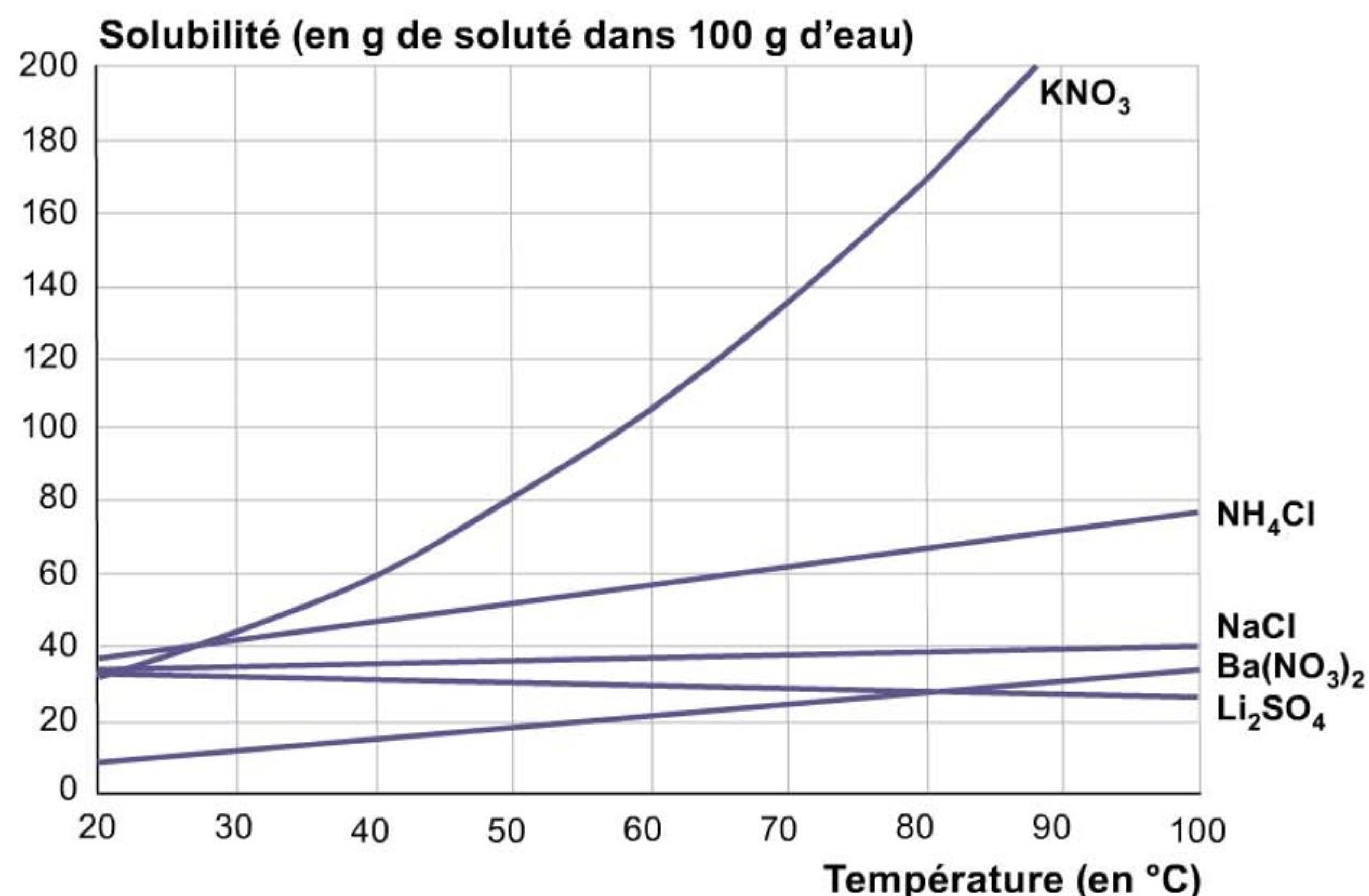


$$A\,(s) \rightleftharpoons A\,(dissous)$$

$$s = [A]_{éq}$$

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

La figure ci-dessous montre l'influence de la température sur la solubilité de divers sels solides dans l'eau.



Par convention, un composé est dit « entièrement soluble » si sa solubilité est supérieure à 0,1 mole par litre de solution.

Un composé sera dit « peu soluble » si sa solubilité est inférieure à 0,1 mole par litre de solution. Le terme « insoluble » sera utilisé pour des composés très peu solubles, qui ont une solubilité inférieure à $1 \cdot 10^{-5}$ mol · L^{-1}.

En général, on peut prédire les solubilités des composés ioniques en faisant appel à quelques règles simples, consignées dans la table 2 des tables de constantes.

Exemples

Si on considère en phase aqueuse, à 25 °C, les solides suivants :

– NaCl : règles 2 et 3 : le composé est soluble ;

– AgCl : exception à la règle 3 : le composé est insoluble ;

– $AgNO_3$: règle 1 : le composé est soluble ;

– Li_2CO_3 : règles 2 et 5 : comme la règle 2 prime, le composé est soluble.

À l'équilibre, la solubilité, exprimée en grammes par litre de solvant, est appelée **concentration massique** (g · L^{-1}). Néanmoins, la **concentration molaire** (ou **molarité**) est la grandeur de concentration la plus usitée en chimie.

La **concentration molaire**, représentée par le symbole ***C***, est définie comme étant le nombre de moles d'un soluté par litre de solution (mol · L^{-1}). La concentration molaire à l'équilibre est notée à l'aide de crochets ([ ]) encadrant la formule chimique du composé.

Exemple :

– concentration initiale en NaCl : C_{NaCl} ;

– concentration à l'équilibre en NaCl : [NaCl].

N.B. : La définition de la concentration fait intervenir le volume de *solution* et non celui du solvant.

Copyright © 2017 Dunod.

Exemple

Le sulfate d'hydrogène commercial (anciennement appelé acide sulfurique) est mis en vente sous forme d'une solution qui contient 96,7 % en masse d'acide (donc 3,3 % d'eau). Pour connaître la concentration molaire d'une telle solution, il faut nécessairement connaître la masse volumique de celle-ci.

Première méthode :

La masse volumique de H_2SO_4 vaut 1,83 $g \cdot cm^{-3}$.

→ *La masse de 1 litre de solution vaut 1 830 g.*

Dans cette solution, il y a seulement 96,7 % de H_2SO_4 soit :

$$0{,}967 \times 1\,830 \text{ g} = 1\,769{,}6 \text{ g de } H_2SO_4$$

Comme la masse molaire de l'acide H_2SO_4 est de 98,08 $g \cdot mol^{-1}$:

Nombre de moles de $H_2SO_4 = n_{H_2SO_4} = \dfrac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} = \dfrac{1\,769{,}6 \text{ g}}{98{,}08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18{,}04$ mol

Concentration molaire de $H_2SO_4 = C_{H_2SO_4} = 18{,}04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Deuxième méthode :

Par définition, la concentration molaire exprime le nombre de moles de soluté par litre de solution : $C_{H_2SO_4} = \dfrac{n_{H_2SO_4}}{V_{\text{solution}}}$

Or, $n_{H_2SO_4} = \dfrac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} \rightarrow C_{H_2SO_4} = \dfrac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} \cdot \dfrac{1}{V_{\text{solution}}}$

Comme la masse de sulfate d'hydrogène peut être trouvée grâce au pourcentage en masse d'acide dans la solution ($w_{H_2SO_4}$) :

$m_{H_2SO_4} = m_{\text{solution}} \cdot w_{H_2SO_4} \rightarrow C_{H_2SO_4} = \dfrac{m_{\text{solution}} \cdot w_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} \cdot \dfrac{1}{V_{\text{solution}}}$

c'est-à-dire $C_{H_2SO_4} = \left(\dfrac{m}{V}\right)_{\text{solution}} \cdot \dfrac{w_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}}$

Dans notre exemple, $C_{H_2SO_4} = 1\,830 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times \dfrac{0{,}967}{98{,}08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18{,}04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Comme le volume d'une solution dépend de la température, la concentration en dépend également. C'est un désavantage que les fractions molaires ou massiques n'ont pas.

La **fraction molaire** du soluté (x_1) ou du solvant (x_2) est le rapport entre le nombre de moles de ce composant et le nombre total de moles de tous les composants de la solution.

Pour un nombre arbitraire (i) de composants, nous aurons :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots + n_i} \qquad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \ldots + n_i}$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_i}$$

Il est toujours vrai que la somme de toutes les fractions molaires est égale à 1 :

$$x_1 + x_2 + \ldots + x_i = 1$$

La fraction molaire est un nombre compris entre 0 et 1.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La **fraction massique** du soluté (w_i) exprime le rapport existant entre la masse de soluté dissous et la masse totale de la solution :

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2 + \ldots + m_i}$$

Si ce rapport est multiplié par 100, on obtient le **pourcentage massique** du soluté :

$$\text{Pourcentage massique} = \left(\frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse du soluté + masse de solvant}}\right) \cdot 100\ \%$$

La molalité est une autre façon d'exprimer la concentration d'une solution. C'est une unité utile dans les calculs se rapportant aux points de fusion et d'ébullition (voir fiche 9) car elle est aussi indépendante de la température. Cependant, comme il est souvent difficile de peser des solvants liquides, la molalité est une unité peu pratique au laboratoire.

La **molalité $\overline{m}$** d'un soluté est définie comme étant le nombre de moles de soluté qu'on trouve dans 1 kg de solvant. Cette grandeur a pour avantage d'être indépendante de la température puisqu'on exprime le nombre de moles de soluté par rapport à une masse de solvant, et non plus par rapport à un volume.

On place une barre horizontale sur le symbole m afin de faire une distinction nette entre la masse (m) et la molalité ($\overline{m}$) d'un composé.

Exemple

Calculez (a) la molalité et (b) les fractions molaires du saccharose et de l'eau, dans une solution préparée en dissolvant 40,0 g de saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) dans 1 litre d'eau à 25 °C.

(a) Dans 1 L d'eau : $n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{m_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{M_{C_{12}H_{22}O_{11}}} = \frac{40,0\ \text{g}}{342,34\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,117\ \text{mol}$

Comme 1 L d'eau a une masse d'1 kg :

$$\overline{m}_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{n_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{m_{H_2O}} = \frac{0,117\ \text{mol}}{1\ \text{kg}} = 0,117\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,117\ \text{m (molal)}$$

(b) Dans 1 L : $n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1000\ \text{g}}{18,02\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 55,5\ \text{mol}$

$$x_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{0,117\ \text{mol}}{0,117\ \text{mol} + 55,5\ \text{mol}} = 0,002$$

$$x_{H_2O} = \frac{55,5\ \text{mol}}{0,117\ \text{mol} + 55,5\ \text{mol}} = 0,998$$

On vérifie que : $x_{C_{12}H_{22}O_{11}} + x_{H_2O} = 0,002 + 0,998 = 1,000$

N.B. : Dans le cas d'une solution diluée, la fraction molaire du solvant est proche de 1. Par conséquent, la fraction molaire n'est, dans ce cas, pas une mesure pratique. Il est plus opportun de faire appel à la molalité ou à la molarité.

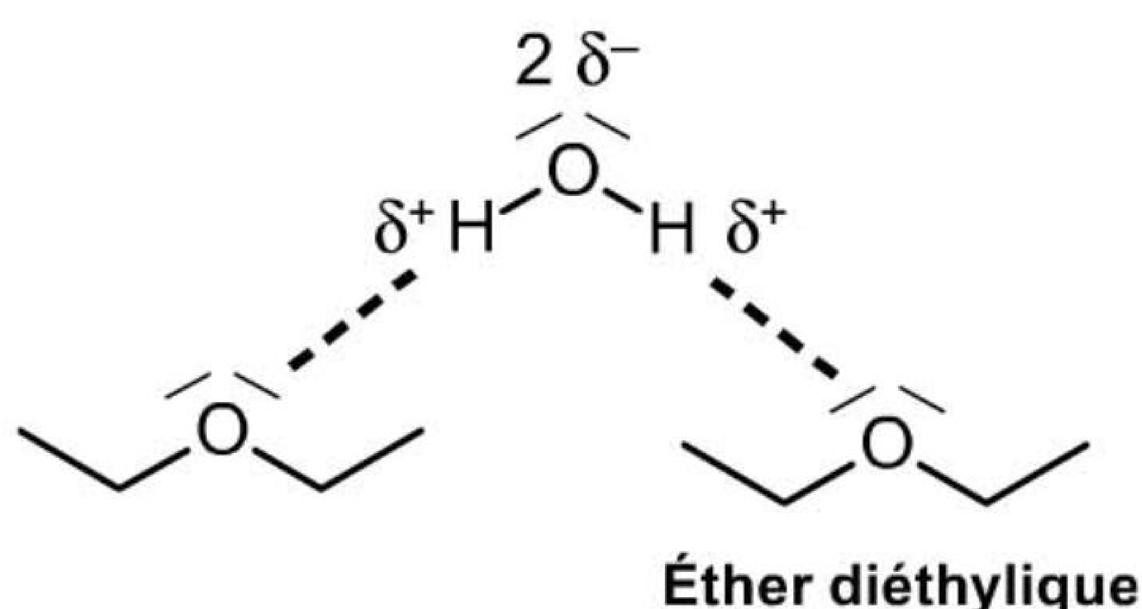
Cas des solutés liquides

Certaines solutions peuvent être préparées dans des proportions soluté-solvant quelconques. L'eau et l'éthanol (C_2H_5OH) sont solubles l'un dans l'autre en toutes proportions. On dit qu'ils sont **miscibles** en toutes proportions. Il en est de même pour un mélange benzène (C_6H_6) - toluène (C_7H_8).

Copyright © 2017 Dunod.

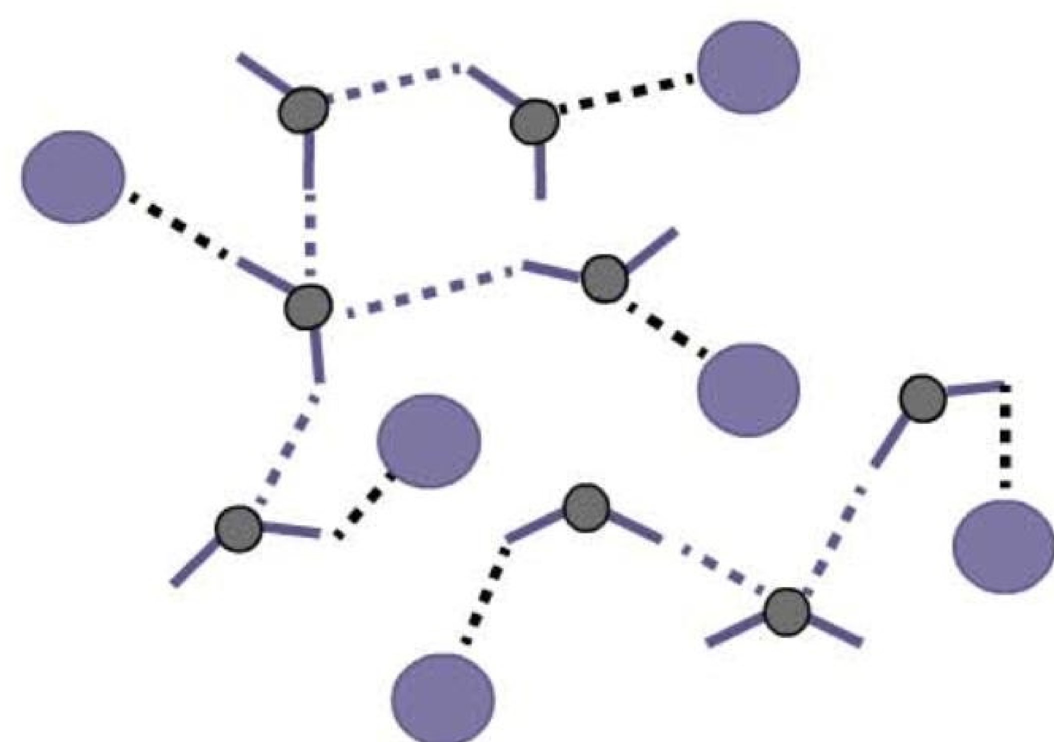
Dans ces deux exemples, les interactions qui s'exercent entre les molécules de solvant (B–B) ne sont pas perturbées par le soluté A puisqu'elles sont identiques : (A–A) = (B–B) = (A–B). La solution est idéale. Comme le mélange de deux liquides s'accompagne d'un accroissement d'entropie, la solution possède une entropie plus élevée que le solvant et le soluté purs et l'évolution vers le désordre maximum favorise le mélange des deux liquides. En outre, le fait qu'il n'y ait pas de changement d'énergie au cours du processus de mélange signifie que la tendance vers l'énergie minimale ne limite pas le processus de mise en solution. Les deux composants peuvent se mélanger en toutes proportions.

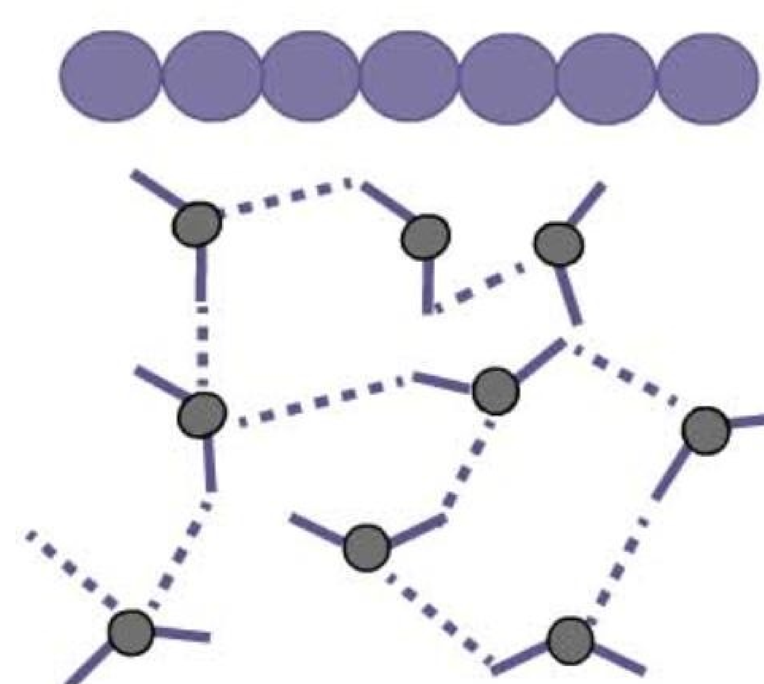
Certains solutés liquides ne sont cependant que partiellement miscibles. C'est le cas d'un mélange d'eau et d'éthoxyéthane (éther diéthylique $CH_3CH_2OCH_2CH_3$). Dans ce cas précis, une molécule d'eau qui peut former deux ponts hydrogène avec deux autres molécules d'eau va aussi pouvoir établir deux ponts hydrogène avec deux doublets non liants des atomes d'oxygène de deux molécules d'éther, mais celles-ci sont beaucoup plus encombrantes. La miscibilité n'est donc pas nécessairement avantageuse et la solubilité sera limitée.



Éther diéthylique

En revanche, l'eau et le *n*-hexane (C_6H_{14}) sont extrêmement peu solubles l'un dans l'autre et sont donc **non miscibles**. En effet, l'association des molécules d'eau (ponts hydrogène) ne sera pas détruite et remplacée par des interactions solvant-soluté (uniquement de type London entre l'eau et le *n*-hexane). Dans ce cas, le bilan énergétique est défavorable et les deux composés ne se mélangent pas, formant deux phases liquides distinctes.





Ponts H entre molécules de solvant et de soluté

Ponts H entre molécules de solvant

Soluté entièrement miscible avec l'eau

Ponts H entre molécules de solvant

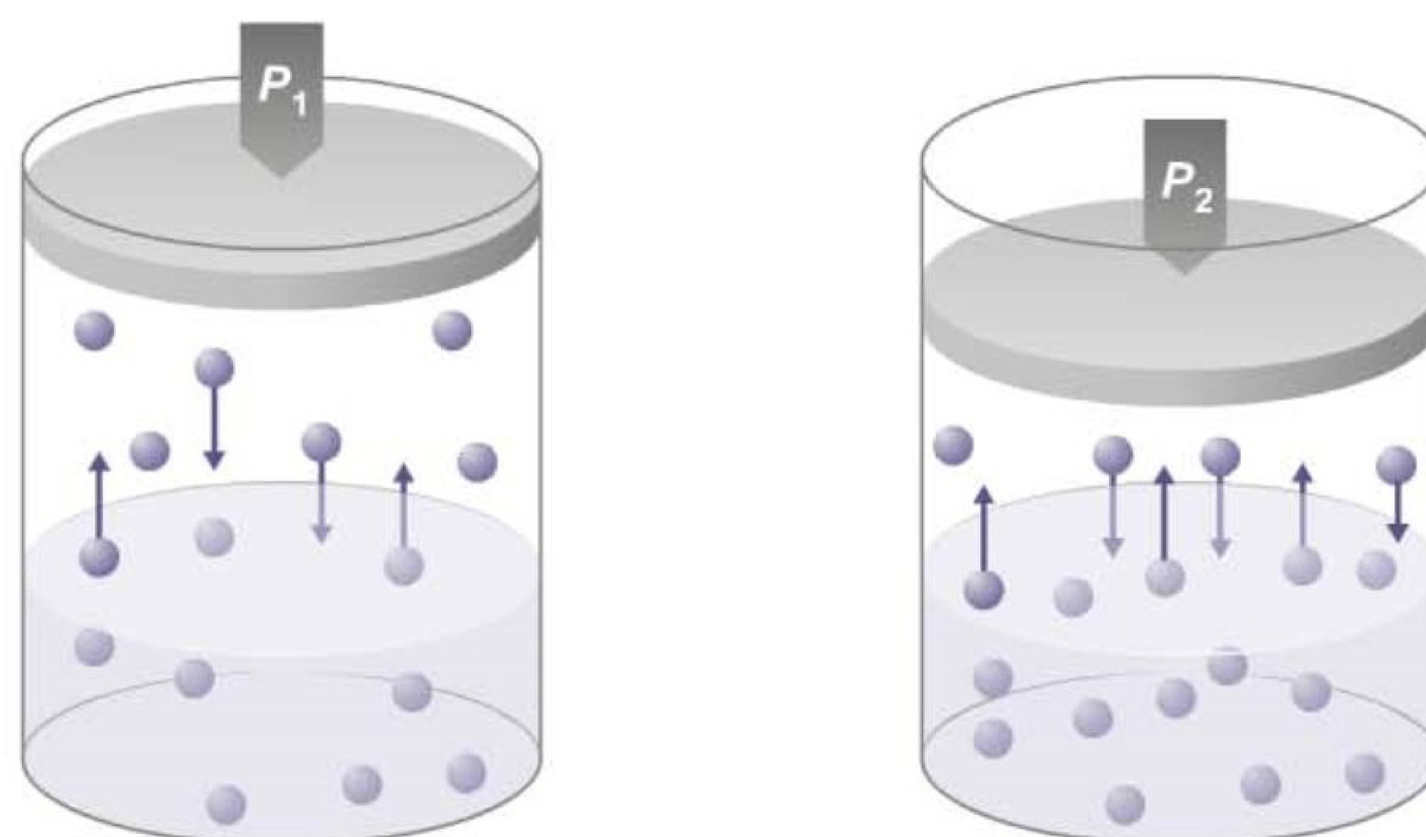
Molécules insolubles – séparation de phases

Cas des solutés gazeux

Le chimiste anglais William Henry (1774-1836) fut le premier à comprendre que la solubilité d'un gaz à une température précise et constante est directement proportionnelle à la

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

pression partielle que le gaz exerce sur ce liquide. Autrement dit, plus la pression partielle d'un soluté gazeux sur un liquide est élevée, plus la quantité de gaz qui se dissout dans ce liquide est importante. Comme le montre la figure ci-dessous.



À l'équilibre, cette relation s'exprime par la **loi de Henry** :

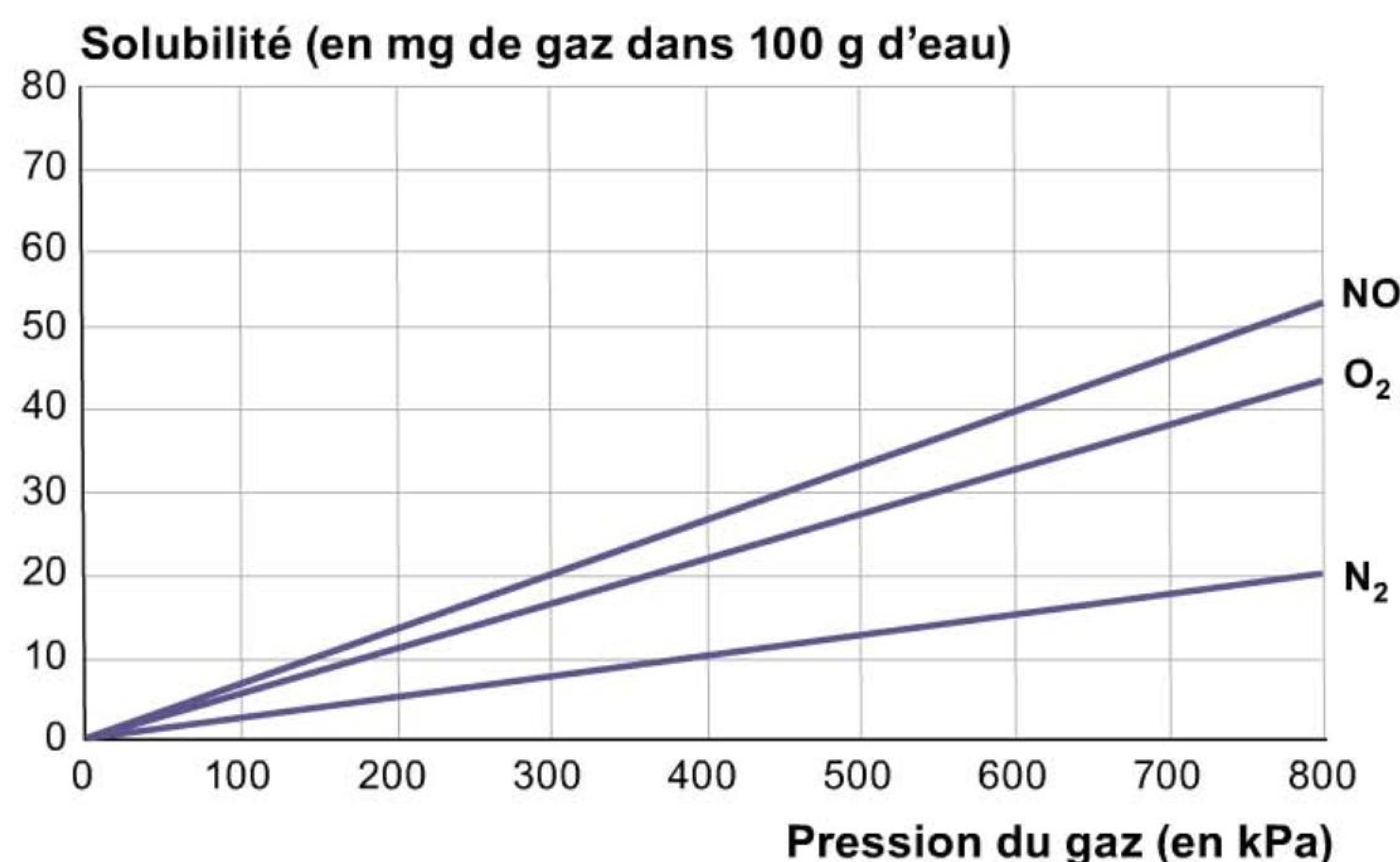
$$s_i = k_H \cdot p_i$$

s_i : solubilité du gaz i (concentration du gaz i dissous dans la solution) ;
p_i : pression partielle du gaz i ;
k_H : constante de Henry pour le gaz i à une température donnée.

Le tableau suivant reprend les constantes de Henry de quelques gaz à 25 ºC :

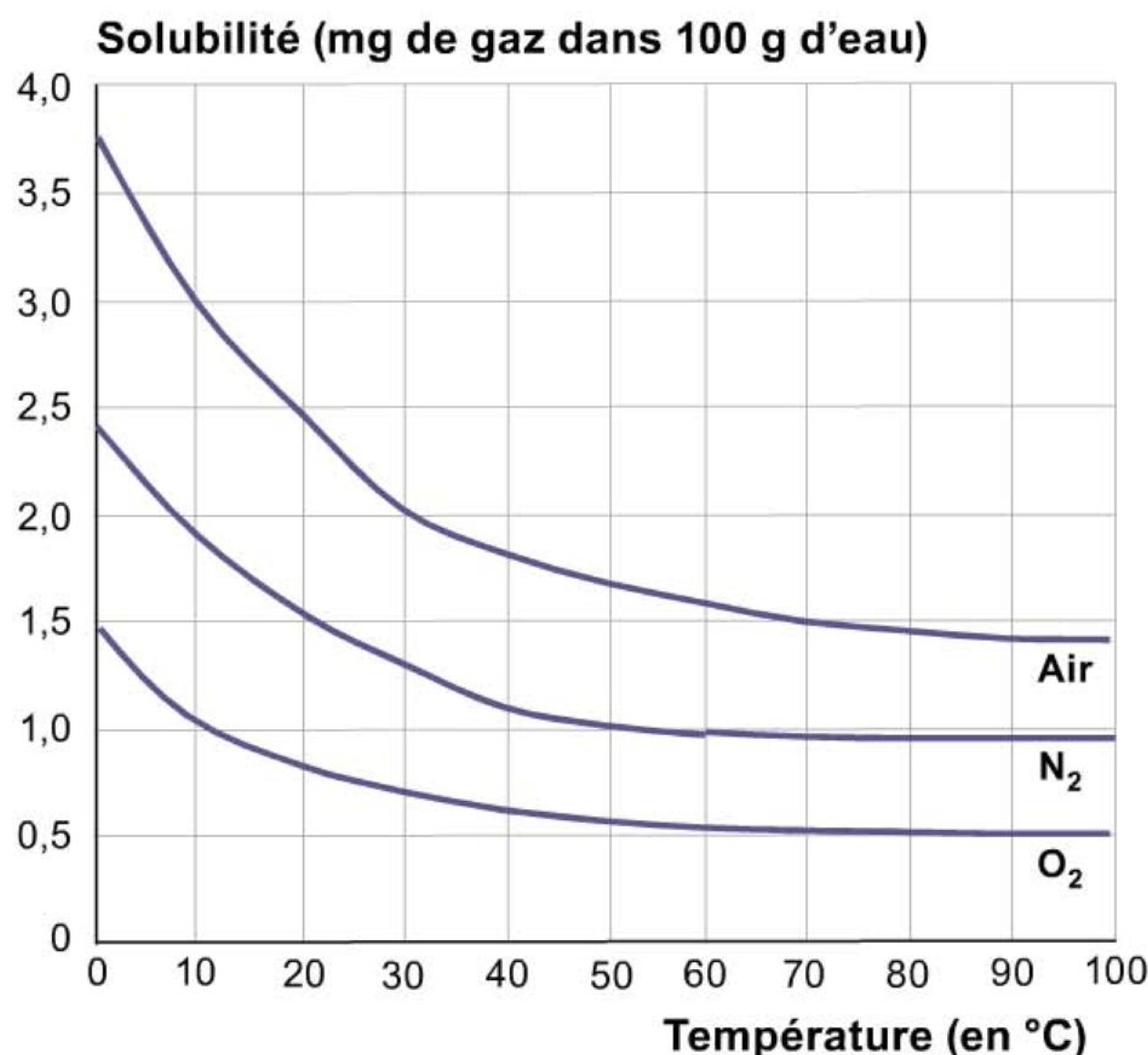
Gaz	k_H (mol·L⁻¹·atm⁻¹) à 25 ºC
CO_2	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$
H_2	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$
N_2	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$
O_2	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$

La solubilité dans l'eau de différents gaz en fonction de leur pression partielle est représentée dans la figure ci-dessous :



Comme la dissolution d'un gaz dans un liquide est un processus exothermique, la solubilité d'un gaz diminue lorsque la température augmente (voir figure suivante).

Copyright © 2017 Dunod.



Plusieurs situations de la vie courante illustrent l'importance de la pression sur la solubilité d'un gaz :

• l'effervescence observée lorsqu'on ouvre une bouteille de boisson gazeuse, comme le champagne (diminution de la solubilité du CO_2 dissous lorsque sa pression partielle est abaissée) ;

• l'embolie gazeuse (obstruction des vaisseaux sanguins par des bulles de gaz, essentiellement He et N_2) accompagnant une brusque décompression (désaturation) de l'air respiré par des plongeurs sous-marins remontant trop rapidement à la surface.

Fiche 6

Concentrations équivalentes et normalité

Si les unités le plus fréquemment rencontrées pour décrire une solution sont la concentration molaire (ou molarité), le pourcentage en masse, la molalité et la fraction molaire, on rencontre encore la notion de concentration équivalente (ou normalité) dans le domaine médical, lors de la consultation de résultats de prises de sang, d'analyses d'urine ou d'autres analyses biochimiques.

La **concentration équivalente** d'une solution (C_{Eq}), également appelée « **normalité** » (N) d'une solution, peut être définie comme le nombre d'équivalents de soluté (N_{Eq}) présents dans un certain volume de solution :

$$C_{\text{Eq}} = \frac{N_{\text{Eq}}}{V_{\text{solution}}}$$

Cette concentration équivalente s'exprime en équivalent par litre ($\text{Eq} \cdot \text{L}^{-1}$).

$$\rightarrow C_{\text{Eq}} \left(\text{Eq} \cdot \text{L}^{-1}\right) = C \left(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\right) \cdot N_{\text{Eq}} \left(\text{Eq} \cdot \text{mol}^{-1}\right)$$

La notion d'équivalent dépend du type de réaction qui se déroule en solution et donc du type de réactif auquel on se réfère. Ceci nous amène donc à définir l'équivalent de

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

manière différente, selon qu'on considérera un acide, une base, un sel, un oxydant ou un réducteur.

Pour un acide

Un équivalent représente le nombre de moles d'ions H^+ (ou H_3O^+) qui sont libérés par une mole d'acide.

$$N_{\text{Eq (acide)}} = n_{\text{H}^+ \text{ libérés}}$$

Dès lors, une solution normale (solution 1 N ou 1 $\text{Eq} \cdot \text{L}^{-1}$) d'acide contient, par litre de solution, une quantité d'acide capable de fournir une mole de protons.

Ainsi, pour HCl ou HNO_3, une solution 1 N (1 $\text{Eq} \cdot \text{L}^{-1}$) correspond à une solution 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour H_2SO_4, dont la dissociation totale fournit deux protons, une solution 1 N (1 $\text{Eq} \cdot \text{L}^{-1}$) correspond à une concentration molaire de 0,5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exemple

Une solution de sulfate d'hydrogène (acide sulfurique) 0,10 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ correspond à une concentration équivalente de 0,20 $\text{Eq} \cdot \text{L}^{-1}$.

En effet, une mole d'H_2SO_4 peut céder deux moles de protons.

$\rightarrow N_{\text{Eq (acide)}} = 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$ et donc :

$$C_{\text{Eq}} = C \cdot N_{\text{Eq (acide)}} = 0{,}10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}20 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour une base

Un équivalent représente le nombre de moles d'ions H^+ (ou H_3O^+) qui sont captés par une mole de base. Pour les bases des familles des alcalins et des alcalino-terreux, cela correspond au nombre de moles d'ions OH^- qui peuvent être libérés.

$$N_{\text{Eq (base)}} = n_{\text{H}^+ \text{ captés}} = n_{\text{OH}^- \text{ libérés}}$$

Ainsi, pour NaOH, une solution 1 N correspond à une solution 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour $Mg(OH)_2$, capable de libérer deux ions OH^-, une solution 1 N (1 $\text{Eq} \cdot \text{L}^{-1}$) correspond à une concentration molaire de 0,5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exemple

Une solution d'hydroxyde d'aluminium 0,05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ correspond à une concentration équivalente de 0,15 $\text{Eq} \cdot \text{L}^{-1}$.

En effet, une mole de $Al(OH)_3$ peut capter trois moles de protons.

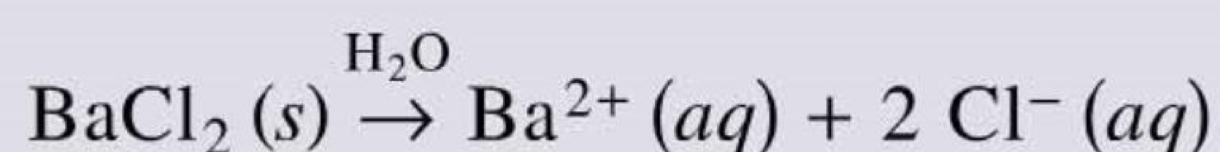
$\rightarrow N_{\text{Eq (base)}} = 3 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$ et donc :

$$C_{\text{Eq}} = C \cdot N_{\text{Eq (base)}} = 0{,}05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 3 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}15 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour un sel

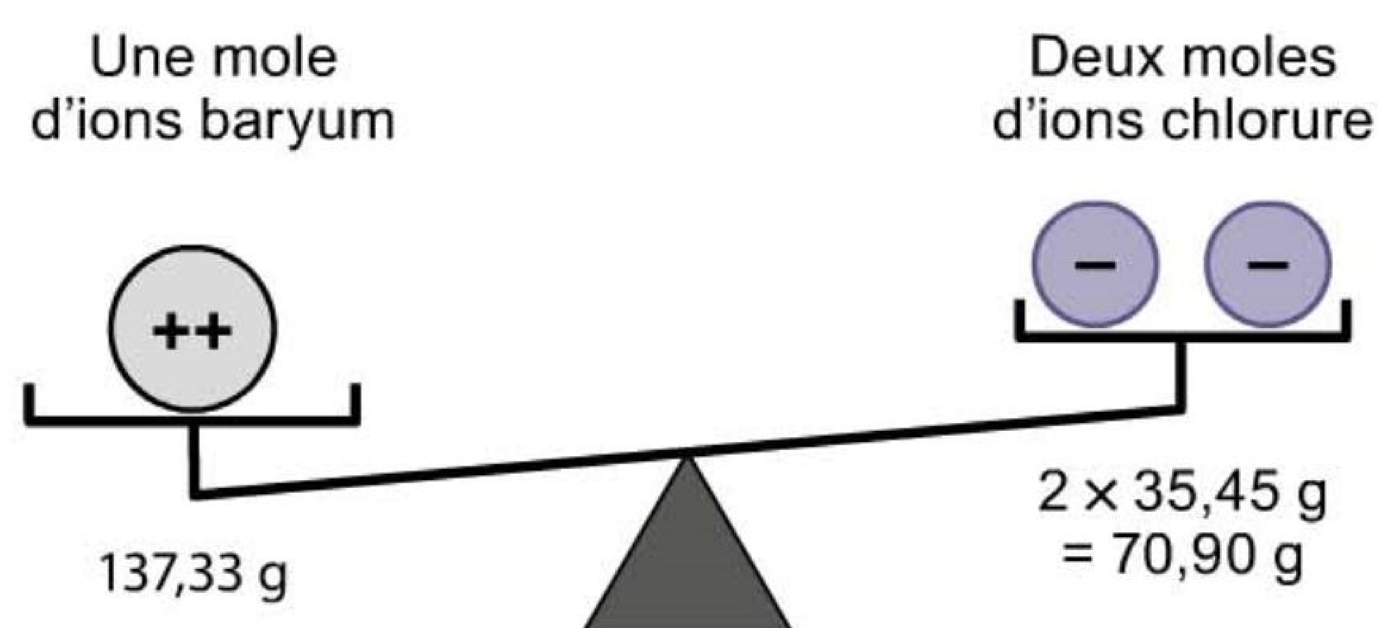
Prenons l'exemple du chlorure de baryum, $BaCl_2(s)$. Une mole de cet électrolyte se dissocie en solution aqueuse selon :

Copyright © 2017 Dunod.



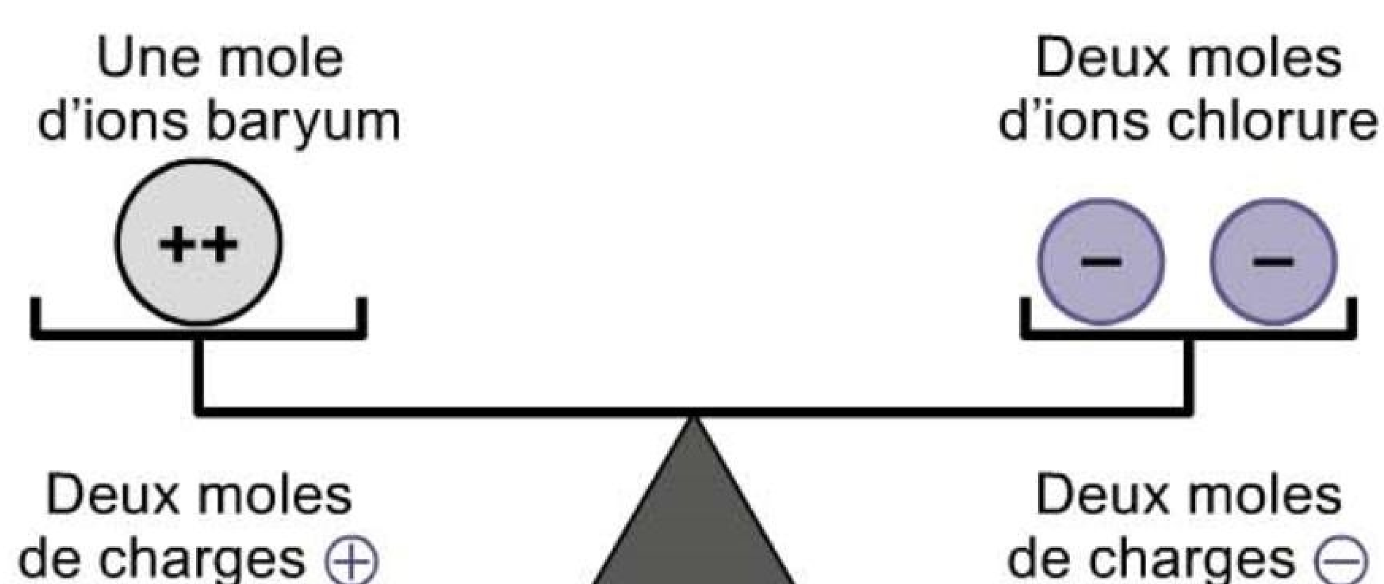
$$BaCl_2\,(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}\,(aq) + 2\,Cl^-\,(aq)$$

Suite à cette dissociation en ions, on forme deux moles d'ions chlorure (c'est-à-dire $2 \times 35{,}45$ g = 70,90 g) et une mole d'ions baryum (c'est-à-dire 137,33 g).



Il n'y a donc pas d'égalité entre les quantités massiques des anions et des cations : la « balance massique » est en déséquilibre.

Par contre, la « balance ionique » est en équilibre : la dissociation d'une mole de chlorure de baryum fournira autant de charges positives (Ba^{2+}) que de charges négatives (Cl^-). L'électroneutralité est respectée.



Si le nombre d'équivalents (N_{Eq}) est défini comme le nombre de charges électriques élémentaires dans une mole d'ions, on se retrouve, dans chaque plateau de la balance à l'équilibre, avec 2 équivalents.

Le nombre d'équivalents est donc le nombre de moles de l'ion multiplié par la charge de l'ion :

$$N_{Eq\,(ion)} = \text{nombre de charges élémentaires dans une mole d'ions} = n_{ion}\,(\text{mol}) \times \text{charge de l'ion}$$

Dans notre exemple :

Cl^- (charge = 1) → Une charge électrique élémentaire par mole d'ions

$$\rightarrow N_{Eq} = 1\ \text{Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$$

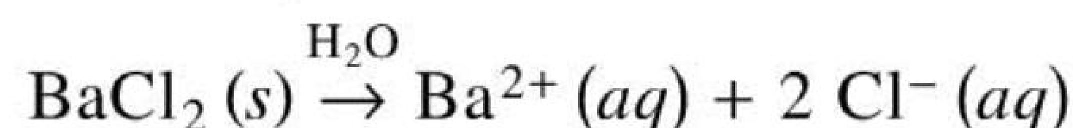
Ba^{2+} (charge = 2) → Deux charges électriques élémentaires par mole d'ions

$$\rightarrow N_{Eq} = 2\ \text{Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$$

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

Exemple 1

Si la concentration d'une solution aqueuse de chlorure de baryum est de 0,001 mol·L^{-1}, la concentration équivalente en ions Ba^{2+} et en ions Cl^- sera de 2 mEq·L^{-1}. En effet, en solution aqueuse, le chlorure de baryum se dissocie selon :



$$BaCl_2\,(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}\,(aq) + 2\,Cl^-\,(aq)$$

Pour Ba^{2+}, il y a deux charges élémentaires par mole → $N_{Eq} = 2$ Eq· mol^{-1}

Comme $C_{Eq} = C \cdot N_{Eq}$ → $C_{Eq\ Ba^{2+}} = 0,001\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2\ \text{Eq} \cdot \text{mol}^{-1} = 2\ \text{mEq} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour Cl^-, il y a une charge élémentaire par mole → $N_{Eq} = 1$ Eq·mol^{-1}

Comme, lors de la dissociation en ions, on libère 2 moles d'ions Cl^- :

→ $C_{Eq\ Cl^-} = 2 \times 0,001\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1\ \text{Eq} \cdot \text{mol}^{-1} = 2\ \text{mEq} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour l'électrolyte en solution aqueuse, on voit donc que $C_{Eq\ (anions)} = C_{Eq\ (cations)}$: l'électroneutralité de la solution est toujours respectée.

Exemple 2

On dissout 15,20 g de sulfate d'aluminium dans 500 mL d'eau.

Calculez la concentration molaire et la concentration équivalente de la solution.

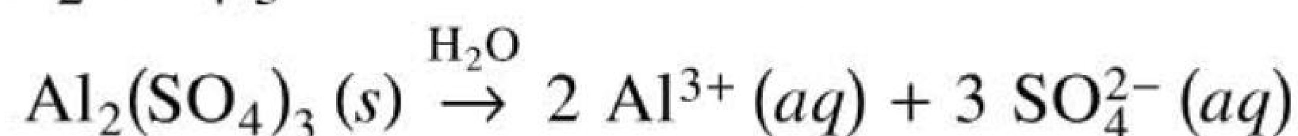
15,2 g de sulfate d'aluminium, $Al_2(SO_4)_3$, correspond à une quantité de matière :

$$n_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{m_{Al_2(SO_4)_3}}{M_{Al_2(SO_4)_3}} = \frac{15,20\ \text{g}}{342,14\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0444\ \text{mol}$$

La concentration molaire de la solution vaut donc :

$$C_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{n_{Al_2(SO_4)_3}}{V_{solution}} = \frac{0,0444\ \text{mol}}{0,5\ \text{L}} = 0,0888\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

En solution aqueuse, $Al_2(SO_4)_3$ se dissocie selon :



$$Al_2(SO_4)_3\,(s) \xrightarrow{H_2O} 2\,Al^{3+}\,(aq) + 3\,SO_4^{2-}\,(aq)$$

Dès lors,

$$C_{Al^{3+}} = 2 \times 0,0888\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,178\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et

$$C_{SO_4^{2-}} = 3 \times 0,0888\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,267\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme la charge de l'ion aluminium vaut 3 → $N_{Eq\ Al^{3+}} = 3\ \text{Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$C_{Eq\ Al^{3+}} = 3\ \text{Eq} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,178\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,534\ \text{Eq} \cdot \text{L}^{-1}$$

et comme la charge du radical sulfate vaut 2 → $N_{Eq\ SO_4^{2-}} = 2\ \text{Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$

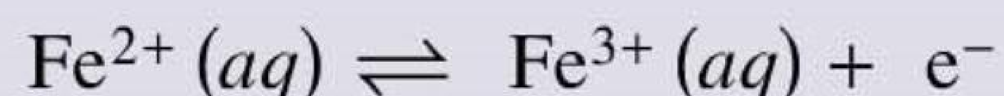
$$C_{Eq\ SO_4^{2-}} = 2\ \text{Eq} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,267\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,534\ \text{Eq} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour des oxydants et des réducteurs

La concentration des solutions d'oxydants et de réducteurs est également parfois exprimée en « normalité » ou en « concentration équivalente ».

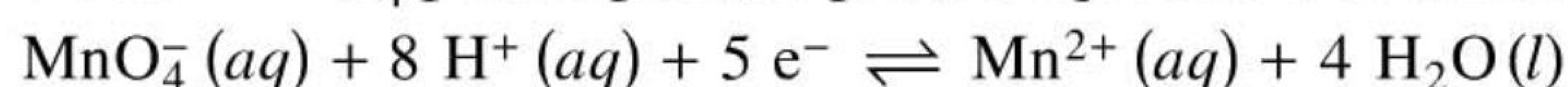
1 Eq représente la quantité d'agent oxydant ou réducteur qui peut accepter ou fournir une mole d'électrons. Cela correspond donc, soit à une mole d'oxydant divisée par le nombre d'électrons que ce composé peut capter, soit à une mole de réducteur divisée par le nombre d'électrons que ce composé peut céder.

Copyright © 2017 Dunod.


N_{Eq} = nombre d'électrons captés ou cédés

Dès lors, une solution normale (solution 1 N ou 1 Eq · L^{-1}) d'un oxydant ou d'un réducteur contient, par litre, une quantité correspondant à la mise en jeu d'une mole d'électrons dans la réaction d'oxydo-réduction à laquelle il doit participer.

Ainsi, le fer(II) dans $FeSO_4$ peut s'oxyder en fer(III) en cédant un électron (voir chapitre 2) :


$$Fe^{2+}\,(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}\,(aq) + e^-$$

Une solution 1 Eq · L^{-1} de $FeSO_4$ correspondra donc à une solution 1 mol · L^{-1}.

De même, chaque élément chrome(VI) dans $K_2Cr_2O_7$ peut se réduire en chrome(III) en acceptant trois électrons : $Cr_2O_7^{2-}\,(aq) + 14\ H^+\,(aq) + 6\ e^- \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+}\,(aq) + 7\ H_2O\,(l)$

Une solution 1 Eq · L^{-1} de $K_2Cr_2O_7$ correspondra donc à une solution 1/3 mol·L^{-1} de Cr(VI), soit 1/6 mol·L^{-1} de $K_2Cr_2O_7$ (2 atomes de Cr dans la fomule).

Exemple

Une solution de permanganate de potassium 0,15 mol · L^{-1} correspond à une concentration équivalente de 0,75 Eq · L^{-1}.

En effet, une mole de $KMnO_4$ peut capter (au plus) cinq moles d'électrons :

$$MnO_4^-\,(aq) + 8\ H^+\,(aq) + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}\,(aq) + 4\ H_2O\,(l)$$

$\rightarrow N_{Eq\,(oxydant)} = 5$ Eq · mol^{-1} et donc :

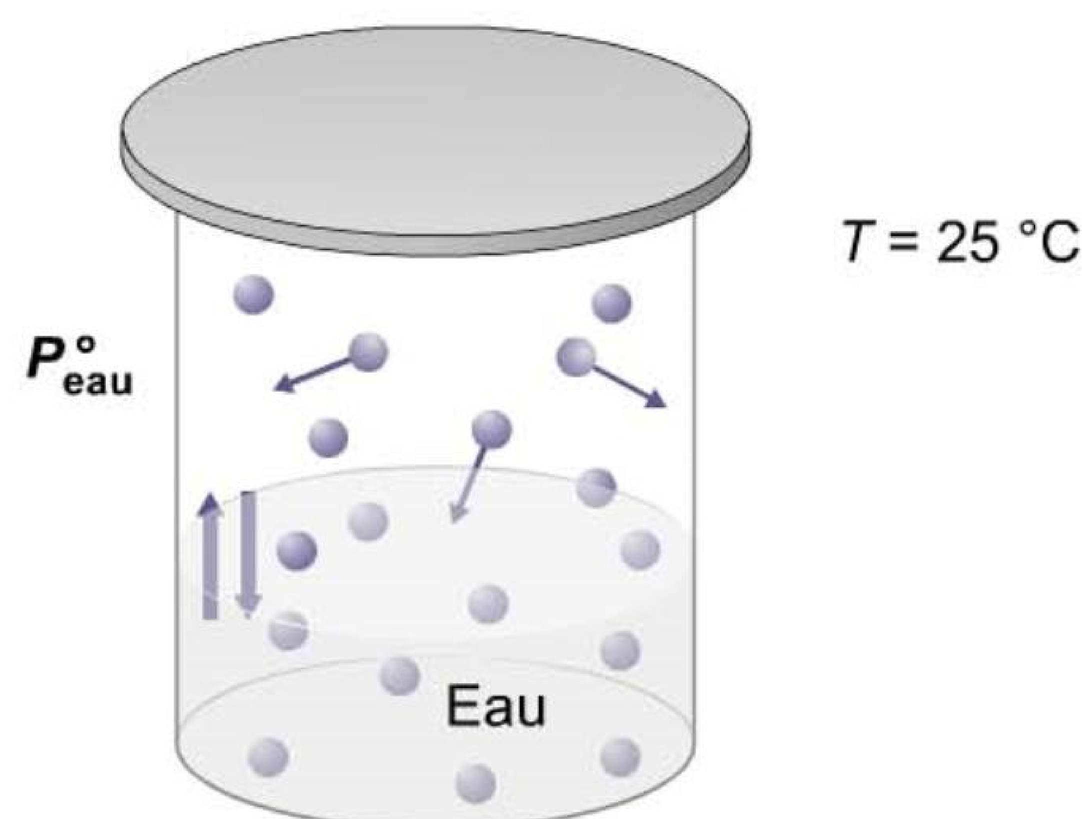
$$C_{Eq} = C \cdot N_{Eq\,(oxydant)} = 0{,}15\ mol \cdot L^{-1} \times 5\ Eq \cdot mol^{-1} = 0{,}75\ Eq \cdot L^{-1}$$

Fiche 7

Pression de vapeur des solutions

Dans le cas de solutions idéales, c'est-à-dire de solutions diluées où les interactions entre les molécules qui composent cette solution, toutes espèces confondues, sont toutes identiques, on peut observer qu'à une température précisée, la pression de vapeur de la solution est inférieure à celle du solvant pur.

On appelle **pression de vapeur** (ou **tension de vapeur**) **d'un liquide pur** (P_v°) la pression partielle exercée par la vapeur sur le liquide, à une température définie, lorsqu'on se trouve en milieu fermé et que l'équilibre dynamique est en place.



Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La pression de vapeur d'un solvant (d'un soluté) au-dessus d'une solution est le produit de la pression de vapeur du solvant (du soluté) pur par la fraction molaire du solvant (du soluté) dans la solution.

Une solution idéale est une solution qui obéit à la **loi de Raoult**, qui stipule que, dans une solution, la pression partielle en phase vapeur d'un constituant i est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide : $P_i = x_i \cdot P_i^o$. La constante de proportionnalité est simplement la pression de vapeur du composé i pur.

Deux situations distinctes peuvent se présenter :

Si le soluté est volatil

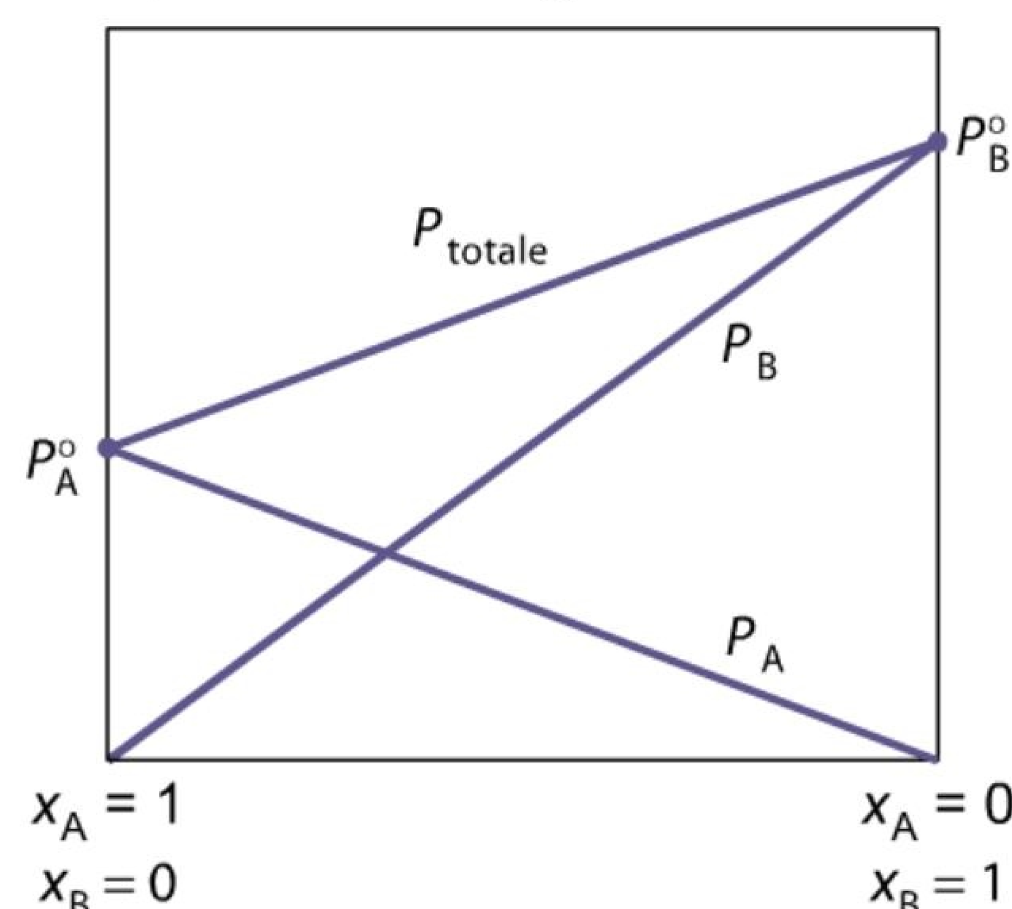
$$P_{\text{solution}} = P_{\text{solvant}} + P_{\text{soluté}} = x_{\text{solvant}} \cdot P^o_{\text{solvant}} + x_{\text{soluté}} \cdot P^o_{\text{soluté}}$$

– P_{solution} : pression de vapeur de la solution ;
– $P^o_{\text{solvant (soluté)}}$: pression de vapeur du solvant (soluté) pur ;
– $x_{\text{solvant (soluté)}}$: fraction molaire du solvant (soluté) dans la solution.

Graphiquement, cette relation se traduit par la figure suivante :

Solutions idéales

Pression de vapeur d'un mélange de deux constituants A et B

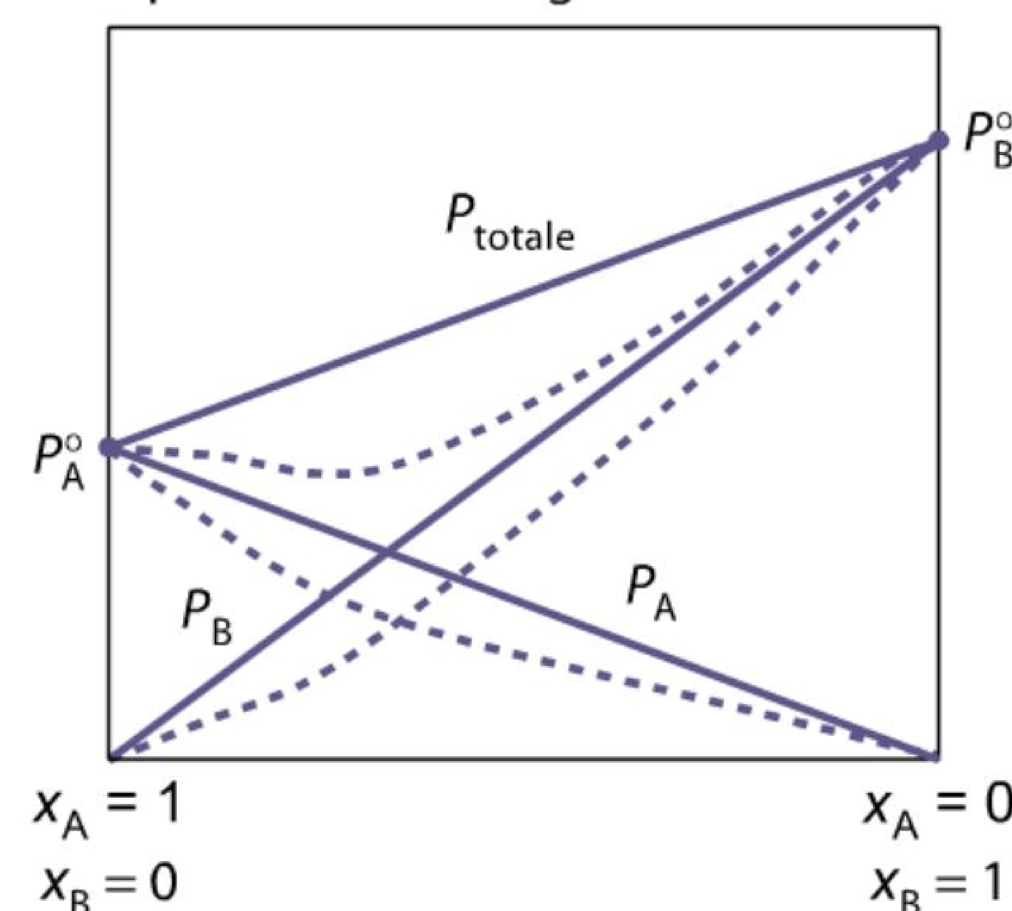


Toutefois, la majorité des solutions ne sont pas idéales puisque leur formation s'accompagne d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur et on observe dans ce cas des déviations, soit positives, soit négatives, par rapport à la loi de Raoult.

• Si la formation de la solution s'accompagne d'un dégagement de chaleur ($\Delta H_{\text{diss}} < 0$), cela signifie que la solution est plus stable que les deux constituants pris séparément. La pression de vapeur réelle de la solution sera dès lors plus faible que la pression prévue par la relation de Raoult et on observera des déviations négatives par rapport à celles-ci comme le montre la figure ci-dessous :

Solutions non idéales

Pression de vapeur d'un mélange de deux constituants A et B

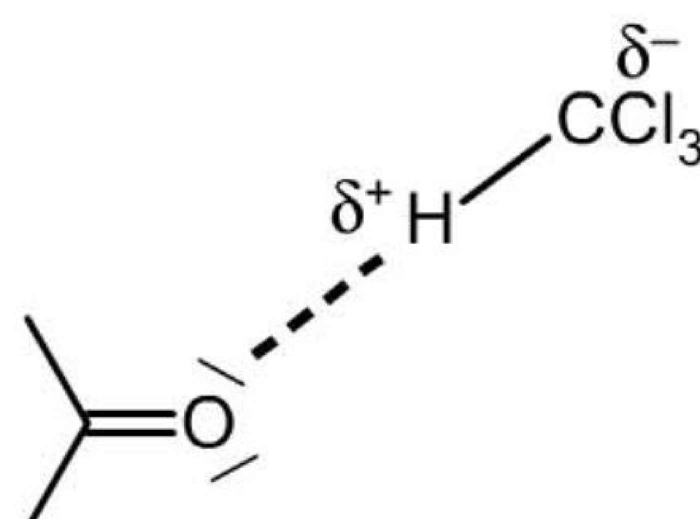


Les traits pointillés symbolisent les déviations négatives.

Copyright © 2017 Dunod.

Exemple

Lorsqu'on mélange du chloroforme ($CHCl_3$) et de l'acétone (CH_3COCH_3), l'unique atome d'hydrogène de la molécule de chloroforme est attiré vers l'atome d'oxygène de la molécule d'acétone et forme un pont hydrogène. Cette interaction n'existe ni dans le chloroforme pur, ni dans l'acétone pure.

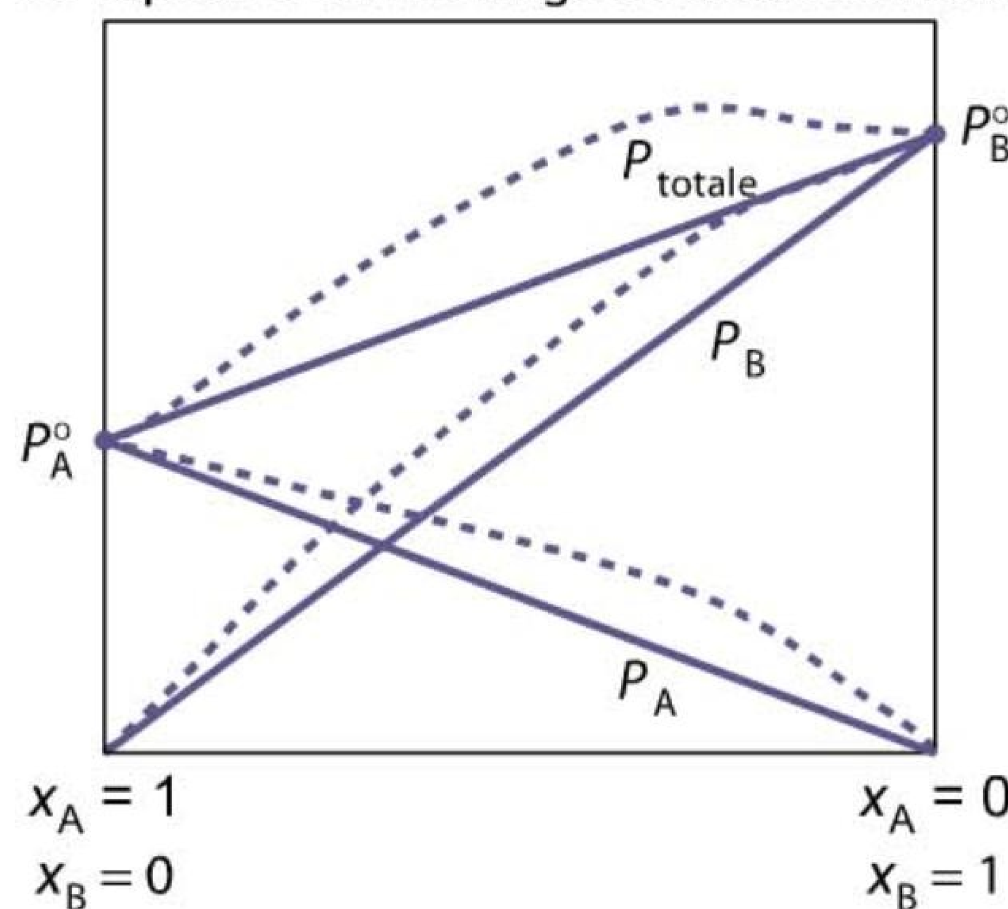


N.B. : Les atomes d'hydrogène des groupements méthyle dans l'acétone n'ont pas les caractéristiques électriques appropriées (H δ^+) pour former des ponts hydrogène. Dans le chloroforme, ce sont les trois atomes électronégatifs de chlore qui attirent les électrons des atomes de carbone et d'hydrogène vers eux et permettent ainsi à l'atome d'hydrogène d'être déficient δ^+.

• Si la formation de la solution s'accompagne d'une absorption de chaleur ($\Delta H_{diss} > 0$), cela signifie que la solution est moins stable que les deux constituants pris séparément. La pression de vapeur réelle de la solution sera dès lors plus grande que la pression prévue par la relation de Raoult et on observera des déviations positives (figure ci-dessous).

Solutions non idéales

Pression de vapeur d'un mélange de deux constituants A et B



Les traits pointillés symbolisent les déviations positives.

Exemple

Les solutions qui présentent des déviations positives à la loi de Raoult résultent souvent du mélange d'un liquide polaire avec un liquide non polaire. La forte attraction entre deux molécules polaires est remplacée par l'attraction plus faible entre molécules polaires et non polaires, ce qui donne lieu à un état énergétique défavorable (mélange acétone et sulfure de carbone, CS_2, par exemple).

N.B. : Les diagrammes de déviation par rapport à la loi de Raoult ne sont pas représentés à l'échelle. Ils donnent l'allure des courbes à titre indicatif.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Si le soluté est non volatil

Si un soluté est non volatil, cela signifie que sa pression de vapeur est nulle.

Dans ce cas, $P_{\text{solution}} = x_{\text{solvant}} \cdot P^{\circ}_{\text{solvant}}$

La pression de vapeur de la solution, quelle que soit la température, est inférieure à celle du solvant pur (car $x_{\text{solvant}} < 1$).

À l'échelle microscopique, l'abaissement de la tension de vapeur d'une solution par rapport à celle du solvant pur est attribué en partie à l'hydratation du soluté. Si on reprend l'exemple du NaCl solide (voir fiche 5), les ions $Na^+(aq)$ et $Cl^-(aq)$ en solution s'entourent d'une couche de molécules d'eau et retiennent celles-ci au sein du liquide. De ce fait, la fréquence de passage des molécules d'eau en phase gazeuse est diminuée en raison du plus grand nombre d'interactions présentes en solution. Par conséquent, la tension de vapeur de la solution est également abaissée.

Exemple

À 80 °C, la tension de vapeur de l'eau pure est de 0,467 atm. En se basant sur la loi de Raoult, calculez la tension de vapeur d'une solution préparée en dissolvant 56,0 g de saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) dans 100,0 g d'eau. Calculez également l'abaissement de la pression de vapeur de l'eau à cette température.

$$P_{\text{solution}} = x_{\text{eau}} \cdot P^{\circ}_{\text{eau}} \text{ (loi de Raoult)}$$

$$x_{\text{eau}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_{C_{12}H_{22}O_{11}}}$$

$$x_{\text{eau}} = \frac{\dfrac{100,0\ \text{g}}{18,02\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}}{\dfrac{100,0\ \text{g}}{18,02\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} + \dfrac{56,0\ \text{g}}{342,34\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}} = 0,971$$

$P_{\text{solution}} = 0,971 \times 0,467 \text{ atm} = 0,453 \text{ atm}$

L'abaissement de la tension de vapeur d'eau dû à la présence de saccharose dissous est égal à : $\Delta P = P^{\circ}_{\text{eau}} - P_{\text{solution}} = 0,467 \text{ atm} - 0,453 \text{ atm} = 0,014 \text{ atm}$

Fiche 8

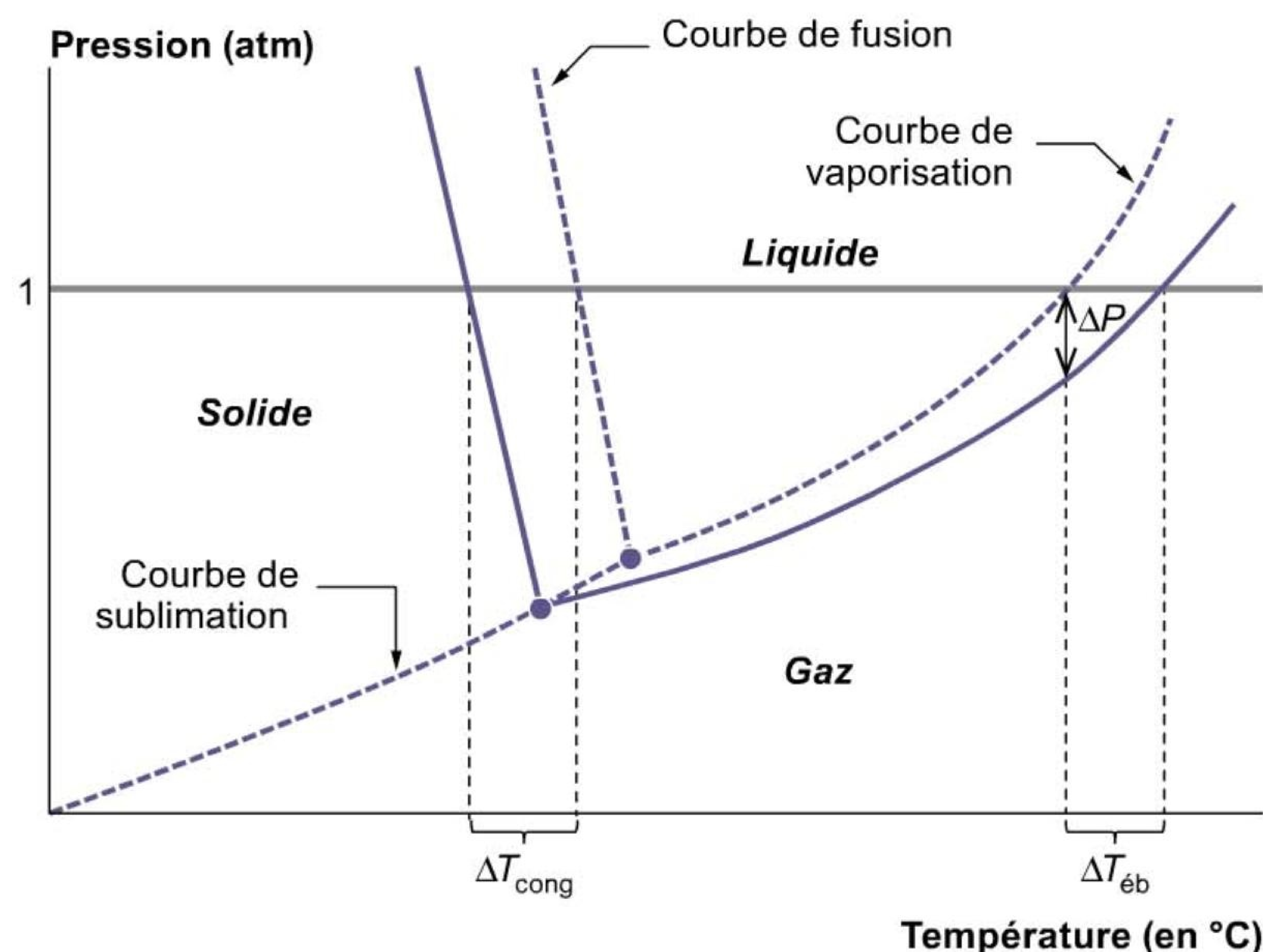
Diagrammes de phases des solutions

Une solution peut se vaporiser ou se congeler comme un solvant pur. Cependant, les conditions d'équilibre entre les phases sont différentes de celles du solvant pur.

Nous n'envisagerons, dans la suite du propos, que les **diagrammes de phases** de solutions contenant des solutés non volatils, c'est-à-dire des solutés dont on peut considérer que la tension de vapeur au-dessus du liquide est nulle.

Si on prend l'exemple du diagramme de phases de l'eau, celui-ci se modifie de la façon suivante :

Copyright © 2017 Dunod.



Les courbes de fusion et de vaporisation d'une solution sont déplacées par rapport à celles du solvant pur. La courbe de sublimation reste inchangée, le soluté non volatil n'étant pas soluble dans la phase solide du solvant. En présence d'un soluté non volatil, on observe que la température de fusion est abaissée et que la température d'ébullition est augmentée. Le point triple est également abaissé.

N.B. : Le point triple est le point (P, T) où les trois phases coexistent en équilibre.

La différence de pression de vapeur (ΔP) observée se calcule de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\Delta P &= P^{\circ}_{\text{solvant}} - P_{\text{solution}} \\ &= P^{\circ}_{\text{solvant}} - P^{\circ}_{\text{solvant}} \cdot x_{\text{solvant}} \\ &= P^{\circ}_{\text{solvant}} \cdot (1 - x_{\text{solvant}}) \\ &= P^{\circ}_{\text{solvant}} \cdot x_{\text{soluté}}\end{aligned}$$

L'abaissement de pression est donc proportionnel à la quantité de soluté non volatil introduit dans la solution. Cette relation porte le nom de « **relation tonométrique** ». Le diagramme de phases montre également que le point de congélation est abaissé d'une valeur ΔT_{cong} et que le point d'ébullition est augmenté d'une valeur $\Delta T_{\text{éb}}$. Ces deux valeurs de ΔT sont en conséquence, elles aussi, tributaires de la quantité de soluté introduite en solution.

Fiche 9

Propriétés colligatives

Les **propriétés colligatives** des solutions sont des propriétés physiques qui dépendent non pas de la nature mais plutôt du nombre de particules de soluté présentes dans le solvant. Elles concernent l'ébullioscopie, la cryoscopie et la pression osmotique.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Loi ébullioscopique

La relation qui lie $\Delta T_{éb}$ à la quantité de soluté solide introduite en solution est donnée, si le soluté ne se dissocie pas, par l'expression :

$$\Delta T_{éb} = K_{éb} \cdot \overline{m}$$

$\overline{m}$ désigne la molalité de la solution.

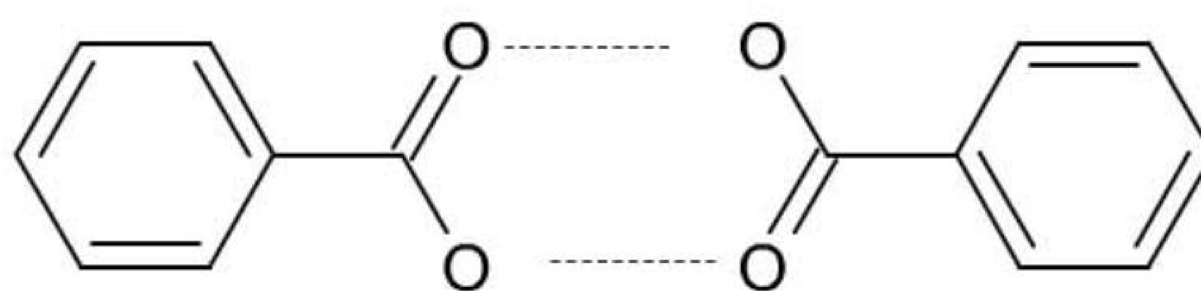
$K_{éb}$ est la constante ébullioscopique ou constante molale d'élévation du point d'ébullition. Elle est égale à l'élévation de la température du point d'ébullition d'une solution 1 mol · kg^{-1}. C'est une constante caractéristique uniquement du solvant (voir table 4 des tables de constantes).

Si le soluté se dissocie, la molalité est affectée d'un facteur i (facteur de van't Hoff) qui prend en compte le nombre d'ions formés en solution :

$$\Delta T_{éb} = K_{éb} \cdot i \cdot \overline{m}$$

– $i = 2$ dans le cas du NaCl(s) (1 cation Na^+ et 1 anion Cl^-) ;
– $i = 3$ dans le cas du $CaCl_2(s)$ (1 cation Ca^{2+} et 2 anions Cl^-) ;
– $i = 4$ dans le cas du $Na_3PO_4(s)$ (3 cations Na^+ et 1 ion PO_4^{3-}).

Si le soluté dimérise (si deux molécules s'associent) comme dans le cas de l'acide benzènecarboxylique (acide benzoïque), $i = ½$:



Exemple

La dissolution de 1,00 g d'urée, $(NH_2)_2CO(s)$, dans 75,0 g d'eau donne une solution qui bout à 100,114 °C. Calculez $K_{éb}$ de l'eau.

$$\overline{m}_{\text{urée}} = \frac{n_{\text{urée}}}{m_{\text{eau}}} = \frac{m_{\text{urée}}}{M_{\text{urée}} \cdot m_{\text{eau}}}$$

$$\overline{m}_{\text{urée}} = \frac{1{,}00 \text{ g}}{60{,}07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 75{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 0{,}222 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_{éb} = K_{éb} \cdot i \cdot \overline{m}$$

Comme $\Delta T_{éb} = 0{,}114$ °C (ou K) et que l'urée est un soluté qui ne se dissocie pas dans l'eau ($i = 1$) :

$$K_{éb} = \frac{\Delta T_{éb}}{\overline{m}} = \frac{0{,}114 \text{ K}}{0{,}222 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = 0{,}514 \text{ kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Si la même quantité de $CaCl_2(s)$ était introduite dans la même quantité d'eau, quelle serait la température d'ébullition de la solution ?

$$\overline{m}_{CaCl_2} = \frac{1{,}00 \text{ g}}{110{,}98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 75{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 0{,}120 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

En phase aqueuse, $CaCl_2$ se dissocie en : $CaCl_2\,(aq) \rightarrow Ca^{2+}\,(aq) + 2\ Cl^-\,(aq) \rightarrow i = 3$.

$\Delta T_{éb} = K_{éb} \cdot i \cdot \overline{m} = 0{,}514 \text{ kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3 \times 0{,}120 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0{,}185 \text{ K} = 0{,}185$ °C

La température d'ébullition de la solution est donc de (100 + 0,185 =) 100,185 °C.

Copyright © 2017 Dunod.

Loi cryoscopique

La relation qui lie ΔT_{cong} à la quantité de soluté introduite en solution est donnée, si le soluté ne se dissocie pas, par l'expression :

$$\Delta T_{\text{cong}} = K_{\text{cryos}} \cdot \overline{m}$$

$\overline{m}$ désigne la molalité de la solution.

K_{cryos} est la constante cryoscopique ou constante molale d'abaissement du point de congélation. Elle est égale à l'abaissement de la température du point de congélation d'une solution aqueuse 1 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (voir table 4 des tables de constantes).

Si le soluté se dissocie, la molalité est affectée d'un facteur i qui prend en compte le nombre d'ions formés en solution :

$$\Delta T_{\text{cong}} = K_{\text{cryos}} \cdot i \cdot \overline{m}$$

N.B. : Les points de congélation (d'ébullition) des solutions ioniques calculés par les relations ci-dessus ne sont corrects qu'en solution diluée.

Exemple

Le facteur i calculé à partir du ΔT_{cong} d'une solution d'un sel ionique est généralement plus faible que le nombre d'ions qui découlent de la formule moléculaire. Ainsi, une solution aqueuse de K_2SO_4 0,029 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ a un point de congélation de – 0,14 ºC. Dans ce cas, $i = 2{,}6$ au lieu de 3.

Ce sont les chimistes et physiciens P. Debye et E. Hückel, qui ont pu montrer que, si la solution n'est pas suffisamment diluée, le sel est bien complètement ionisé mais la concentration (activité) des ions en solution est cependant moindre à cause des interactions électrostatiques qui s'exercent entre les molécules de soluté.

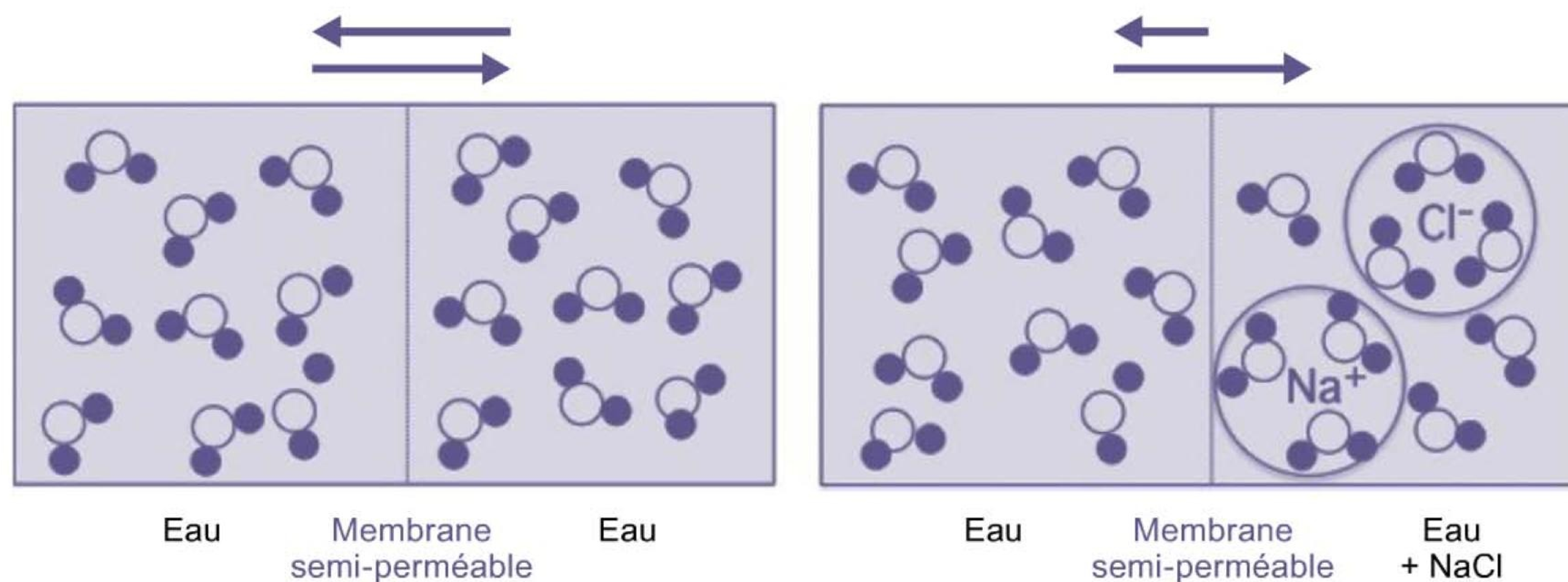
Pression osmotique

Lorsqu'on sépare une solution et du solvant pur par une membrane semi-perméable, on observe le passage du solvant vers la solution au travers de la membrane. Comme la concentration du solvant dans la solution est plus faible que dans le solvant pur et que tout système cherche à atteindre un équilibre (ici de concentrations), le passage s'effectue spontanément du milieu le plus concentré (en eau) vers le milieu le moins concentré (en eau). Dans notre cas, le solvant va passer du compartiment contenant le solvant pur vers le compartiment contenant la solution.

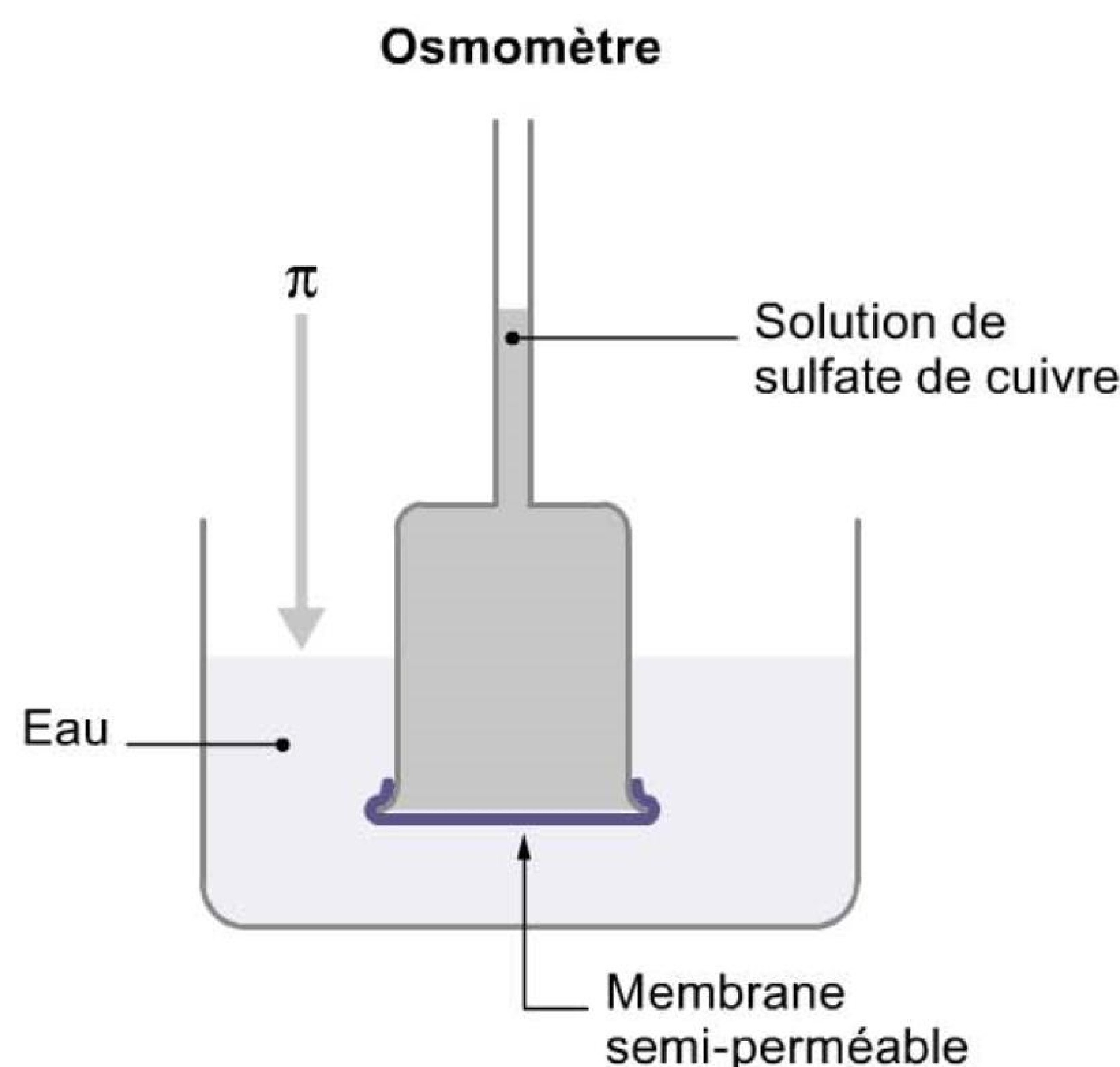
La membrane semi-perméable est une membrane synthétique (film de polymère percé de pores de petite taille) ou naturelle (parois des cellules animales et/ou végétales) qui laisse passer les petites molécules de solvant mais pas les molécules de soluté.

Ce phénomène porte le nom d'**osmose**. Il s'observe également si la membrane semi-perméable sépare deux solutions de concentrations différentes. Le passage du solvant s'effectue de la solution la plus diluée (plus riche en eau) vers la solution la plus concentrée (moins riche en eau).

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



La **pression osmotique** est dès lors définie comme la pression qu'il faut exercer sur le liquide pour stopper le flux de solvant (dans le tube de l'osmomètre).



La pression osmotique π est proportionnelle à la concentration molaire en particules dissoutes dans la solution et à la température (exprimée en Kelvin).

Elle ne dépend pas de la nature des particules mais bien de leur nombre :

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$$

Cette loi est connue sous le nom de **loi de van't Hoff**.

– π : pression osmotique (exprimée en atm) ;
– i : facteur qui indique le nombre de particules de soluté en solution ;
– C : concentration en soluté (exprimée en $mol \cdot L^{-1}$) ;
– R : constante des gaz parfaits ($0{,}082\ L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) ;
– T : température (exprimée en K).

On définit l'**osmolarité** ou « molarité colligative », comme la concentration totale en particules présentes dans une solution.

Exemple

- Une solution contenant 1 mol de KCl dans un litre d'eau sera 2 osmolaire (2 moles d'ions).
- Une solution de glucose $0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$ sera 0,1 osmolaire (le glucose ne se dissocie pas).
- Une solution contenant $0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$ de glucose ($i = 1$) à 27 °C aura une pression osmotique de :

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T = 1 \times 0{,}1\ mol \cdot L^{-1} \times 0{,}082\ L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 300{,}15\ K = 2{,}46\ atm$$
$$= 2{,}46\ atm \times 760\ mmHg \cdot atm^{-1} = 1\ 870\ mmHg$$

- Une solution contenant $0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$ de KCl à 27 °C aura une pression osmotique double ($i = 2$) : $\pi = 4{,}92$ atm.

Copyright © 2017 Dunod.

Exemple (suite)

• Pour convertir la pression osmotique (en mmHg) en hauteur de colonne d'eau (par exemple suite à l'élévation de la solution dans l'osmomètre) :

$$\left(\frac{m}{V}\right)_{eau} \cdot g \cdot h_{eau} = \left(\frac{m}{V}\right)_{Hg} \cdot g \cdot h_{Hg}$$

avec $\left(\frac{m}{V}\right)$: masse volumique (1,0 $g \cdot cm^{-3}$ pour l'eau et 13,6 $g \cdot cm^{-3}$ pour Hg)

g : accélération de la pesanteur à la surface de la Terre

h : hauteur de la colonne d'eau (h_{eau}) ou de mercure (h_{Hg})

$$1{,}0\ g \cdot cm^{-3} \times h_{eau} = 13{,}6\ g \cdot cm^{-3} \times 1\ 870\ mmHg$$

$$h_{eau} = 2\ 543\ cmH_2O$$

• Sachant que la concentration en NaCl dans l'eau de mer est de 0,55 $mol \cdot L^{-1}$, à 15 ºC :

$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T = 2 \times 0{,}55\ mol \cdot L^{-1} \times 0{,}082\ L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 288{,}15\ K = 25{,}99\ atm$

La pression osmotique de l'eau de mer est donc 26 fois plus élevée que la pression atmosphérique normale.

Fiche 10

Pression osmotique et masses molaires

Les mesures de pression osmotique constituent un outil particulièrement performant pour déterminer les masses molaires de macromolécules et, plus particulièrement, de protéines. Les protéines sont caractérisées par des masses molaires élevées ne fournissant qu'un nombre très faible de particules de soluté pour une masse dissoute donnée. La pression osmotique est la seule propriété colligative qui soit suffisamment sensible pour pouvoir déterminer des masses molaires avec précision.

Exemple

Un échantillon de 4,00 g d'hémoglobine humaine est dissous dans l'eau de manière à obtenir 0,100 L de solution. La pression osmotique de cette solution mesurée à 7 ºC vaut 0,0143 atm. À partir de ces données, on peut estimer la masse molaire de l'hémoglobine :

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow C = \frac{\pi}{i \cdot R \cdot T} = \frac{0{,}0143\ \text{atm}}{1 \times 0{,}082\ \text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 280{,}15\ \text{K}} = 6{,}22 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut ensuite calculer la masse molaire à partir de la concentration de la protéine puisqu'on connaît la masse dissoute dans 0,1 L :

$$n = C \cdot V = \frac{m}{M}$$

$$\rightarrow M = \frac{m}{C \cdot V} = \frac{4{,}00\ \text{g}}{6{,}22 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0{,}1\ \text{L}} = 64\ 258{,}18\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'hémoglobine humaine est une macromolécule.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Taux de dissociation des électrolytes

En solution, à même concentration, les électrolytes peuvent se dissocier en ions à des degrés divers. Si la dissociation du soluté en ions est incomplète, on dit qu'elle est partielle. Dans ce cas, il y aura, dans la solution, les ions (apportés par la dissociation du soluté), des molécules du soluté non dissociées et, évidemment, les molécules du solvant.

On définit le **taux de dissociation**, également appelé **degré d'ionisation**, comme le rapport entre le nombre de molécules de soluté dissociées en ions et le nombre initial de molécules de soluté en solution. Il représente la proportion de soluté dissocié en ions en solution et est noté α. Le degré d'ionisation n'a pas d'unité et peut s'exprimer en %.

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de moles de soluté dissociées}}{\text{Nombre initial de moles de soluté}}$$

Si toutes les molécules de soluté mises en solution se dissocient en ions, α vaut l'unité. Si aucune des molécules de soluté mises en solution ne se dissocie en ions, α est nul. On en déduit $0 < \alpha < 1$.

Un électrolyte est d'autant plus fort que son degré d'ionisation est proche de 1, et d'autant plus faible que son degré d'ionisation est voisin de zéro.

Exemple

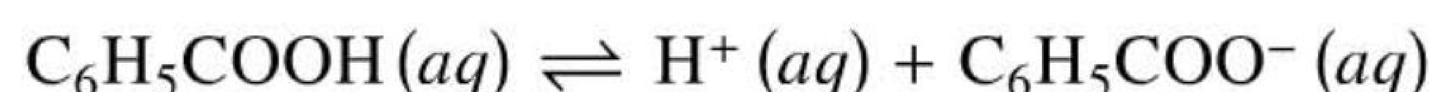
L'ajout de 2,441 g d'acide benzoïque (C_6H_5COOH) solide à 300 g d'eau abaisse de 0,205 °C le point de congélation de l'eau pure. Déterminez le taux de dissociation de l'acide benzoïque en ions H^+ et $C_6H_5COO^-$ à cette concentration.

Initialement, 2,441 g de C_6H_5COOH sont dissous dans 300 g d'eau.

$$\rightarrow n_{C_6H_5COOH} = \frac{m_{C_6H_5COOH}}{M_{C_6H_5COOH}} = \frac{2,441 \text{ g}}{122,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0200 \text{ mol}$$

0,0200 mol d'acide benzoïque sont dissous dans 300 g d'eau, ce qui équivaut à 0,0666 mol d'acide dans 1 kg d'eau.

L'acide benzoïque est un acide faible (voir table 6 des tables de constantes), donc un électrolyte faible, qui ne se dissocie pas totalement en solution :



$$C_6H_5COOH\,(aq) \rightleftharpoons H^+\,(aq) + C_6H_5COO^-\,(aq)$$

Pour calculer son taux de dissociation, réalisons un tableau d'avancement en considérant 1 kg d'eau :

	$C_6H_5COOH(aq)$	$H^+(aq)$	$C_6H_5COO^-(aq)$
$n_{initial}$ (mol)	0,0666	–	–
Changement de quantité de matière	$-x$	$+x$	$+x$
$n_{équilibre}$ (mol)	$0,0666 - x$	x	x

Grâce à la constante cryoscopique de l'eau (voir table 4 des tables de constantes) et à l'abaissement de la température de congélation, calculons l'osmolalité en soluté, c'est-à-dire la molalité totale de toutes les particules de soluté en solution, $i \cdot \overline{m}$:

$$\Delta T_{cong} = K_{cryos} \cdot i \cdot \overline{m}_{particules}$$

Copyright © 2017 Dunod.

Exemple (suite)

$$\rightarrow i \cdot \bar{m}_{\text{particules}} = \frac{\Delta T_{\text{cong}}}{K_{\text{cryos}}} = \frac{0,205\ °\text{C}}{1,86\ °\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,110\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Il y a donc 0,110 mol de particules (C_6H_5COOH, H^+ et $C_6H_5COO^-$) par kg d'eau.

Dès lors :

$$n_{\text{Total}} = n_{C_6H_5COOH} + n_{H^+} + n_{C_6H_5COO^-} = (0,0666 - x) + x + x = 0,110\ \text{mol}$$

$$\rightarrow x = 0,0434\ \text{mol}$$

$$\text{Taux de dissociation } \alpha = \frac{x}{n_{\text{initial}}} \cdot 100\ \% = \frac{0,0434\ \text{mol}}{0,0666\ \text{mol}} \times 100\ \% = 65,2\ \%$$

Fiche 12

Rôle biologique de l'osmose

Les cellules végétales et animales sont limitées par des membranes qui sont perméables à l'eau mais pas à certains solutés (comme le saccharose).

Lorsque la concentration en solutés à l'intérieur des cellules est identique à celle des fluides extracellulaires dans lequel elles sont immergées, les deux milieux sont dits **isotoniques**. Si les cellules sont immergées dans un milieu plus concentré en soluté (milieu **hypertonique**), l'eau quitte les cellules. Celles-ci se flétrissent et provoquent le phénomène de **plasmolyse**.

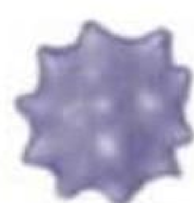
Au contraire, si les cellules sont immergées dans un milieu moins concentré en soluté (milieu **hypotonique**), l'eau pénètre dans les cellules provoquant un **phénomène de turgescence** pouvant conduire à l'**hémolyse** de la cellule.

C'est la raison pour laquelle les injections intraveineuses de médicaments à des patients doivent être parfaitement contrôlées de manière à avoir la même pression osmotique que le plasma sanguin.

Dans le cas des érythrocytes sanguins (globules rouges) :



Solution isotonique
0,9 % NaCl



Solution hypertonique
3,0 % NaCl

Plasmolyse



Solution hypotonique
eau distillée

Turgescence

N.B. : Tous les organes du corps humain ne possédant pas la même pression osmotique, des systèmes de pompes actives sont mis en place pour annuler toute possibilité d'osmose indésirable.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

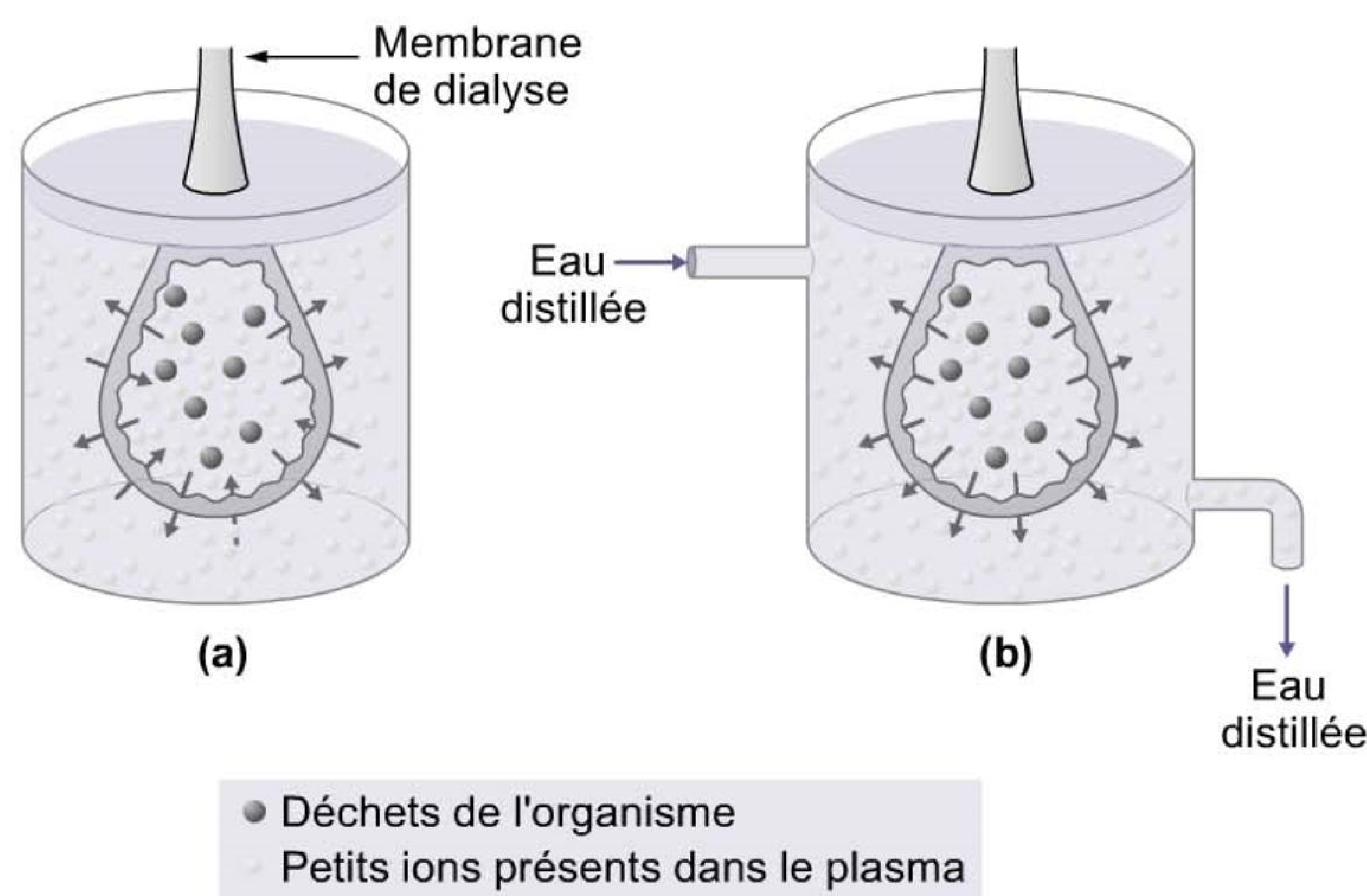
L'osmose est aussi en partie responsable de la montée de la sève dans les végétaux. L'eau entre par osmose dans les racines, monte par capillarité dans les vaisseaux conducteurs du tronc et la transpiration (évaporation) crée un phénomène de succion qui fait monter la sève jusqu'aux feuilles.

Fiche 13

Dialyse

Les membranes cellulaires sont plus que des membranes osmotiques. En effet, pour maintenir la cellule en vie, la membrane doit laisser passer l'eau mais aussi des ions, des nutriments et les déchets métaboliques selon le principe de la **dialyse**.

La dialyse est une fonction rénale naturelle essentielle et une technique de laboratoire très utilisée pour la purification des protéines.



(a) Système statique
L'eau extérieure contient des ions en concentration identique à celle du contenu de la membrane.
Un équilibre dynamique s'installe de part et d'autre de la membrane.

(b) Système dynamique
Un flux constant d'eau distillée permet de déplacer l'équilibre, les ions sortent progressivement de la membrane. Les macromolécules de plus grande taille sont incapables de traverser la membrane semi-perméable.

Si la fonction rénale est déficiente et que la dialyse naturelle ne peut plus se faire, l'urée (déchet organique) doit être éliminée par dialyse artificielle. Dans ce cas, le sang est dévié extérieurement et passe à travers un système de membranes semi-perméables, où le dialysat n'est pas de l'eau distillée mais bien une solution isotonique au sang contenant tous les ions essentiels au maintien de conditions normales de fonctionnement. Comme le dialysat ne contient pas d'urée, celle-ci passe à travers la membrane semi-perméable du dispositif et est éliminée en continu par le dialysat circulant. Le sang ainsi filtré est ensuite réinjecté au patient.

N.B. : L'urée est un déchet métabolique à éliminer car elle est un agent dénaturant des protéines. Rappelons qu'une protéine dénaturée perd sa structure tertiaire, donc sa fonctionnalité.

Copyright © 2017 Dunod.

Entraînement

QCM

1. Parmi les paramètres suivants, lequel a le moins d'importance lors de la mise en solution d'un soluté solide ?

❏ a. La température

❏ b. La nature du solvant

❏ c. La nature du soluté

❏ d. La pression

❏ e. Aucun des effets précédents n'a d'importance

2. Le tétrachlorure de carbone (CCl_4) était un solvant très courant au laboratoire, mais n'est plus utilisé en raison de sa forte toxicité et de son effet néfaste sur l'environnement. Quel soluté sera le plus soluble dans ce solvant ?

❏ a. Le saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$

❏ b. L'acide éthanoïque (acide acétique), CH_3COOH

❏ c. L'iodure de sodium

❏ d. Le *n*-octane, C_8H_{18}

❏ e. Le stéarate de sodium, $CH_3(CH_2)_{16}COO^- \ Na^+$

3. Parmi les composés suivants, lequel est un électrolyte fort ?

❏ a. Le glucose, $C_6H_{12}O_6$

❏ b. L'hydroxyde de calcium, $Ca(OH)_2$

❏ c. Le méthanol, CH_3OH

❏ d. Le sulfure de sodium, Na_2S

❏ e. Tous ces composés sont des électrolytes forts

4. Dans le cas d'une solution, quelle mesure de concentration va dépendre de la température ?

❏ a. Le pourcentage en masse

❏ b. La fraction molaire

❏ c. La molalité

❏ d. La molarité

❏ e. Toutes ces mesures dépendent de la température

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

5. **Une solution aqueuse saturée de chlorure de magnésium contient 34,6 % en masse de $MgCl_2$ et a une masse volumique de 1,27 g · mL^{-1}. Calculez les trois grandeurs suivantes : (1) la molalité de $MgCl_2$(*aq*) – (2) la molarité de $MgCl_2$(*aq*) – (3) la fraction molaire du solvant**

❑ a. (1) 5,56 mol · kg^{-1} – (2) 4,62 mol · L^{-1} – (3) 0,91

❑ b. (1) 5,56 mol · kg^{-1} – (2) 4,62 mol · L^{-1} – (3) 0,09

❑ c. (1) 3,64 mol · kg^{-1} – (2) 8,71 mol · L^{-1} – (3) 0,91

❑ d. (1) 3,64 mol · kg^{-1} – (2) 8,71 mol · L^{-1} – (3) 0,09

❑ e. (1) 3,64 mol · kg^{-1} – (2) 4,62 mol · L^{-1} – (3) 0,91

6. **Le « sérum physiologique » est une solution de NaCl 0,9 % en masse. En admettant que la densité de la solution est identique à celle de l'eau pure, laquelle des propositions suivantes est correcte ?**

❑ a. La concentration molaire de cette solution vaut 0,0154 mol · L^{-1}.

❑ b. La fraction molaire du chlorure de sodium dans cette solution vaut 0,997.

❑ c. La molalité du chlorure de sodium dans cette solution vaut 1,540 mol · kg^{-1}.

❑ d. Il y a 0,9 ppm de NaCl dans cette solution.

❑ e. Aucune de ces réponses n'est correcte.

7. **Le tableau suivant donne la solubilité du bromure de potassium et de l'iodure de potassium, dans l'eau, à différentes températures :**

T (°C)	Solubilité KBr (g/100 g H_2O)	Solubilité KI (g/100 g H_2O)
20	65	145
40	80	160
60	90	175
80	100	190
100	110	210

Indiquez, parmi les solutions suivantes, laquelle est sursaturée.

❑ a. 75 g de KBr dans 100 g d'eau à 40 °C

❑ b. 0,450 mol de KI dans 50 g d'eau à 40 °C

❑ c. Une solution 60 % en masse de KI à 60 °C

❑ d. Une solution dont la fraction molaire en iodure de potassium est de 0,4 à 100 °C

❑ e. Aucune des propositions ne correspond à une solution sursaturée

8. **Une prise de sang donne les résultats suivants :**

Soluté analysé	Valeurs patient
Na^+	122 mEq · L^{-1}
Mg^{2+}	94 mEq · L^{-1}
CO_2 hydraté (H_2CO_3)	26 mEq · L^{-1}
Ca^{2+}	150 mEq · L^{-1}

❑ a. La concentration molaire en ions sodium est de 61 mmol · L^{-1}.

❑ b. La concentration massique en ions magnésium est de 47 mg · L^{-1}.

❑ c. Il y a 24,0 g d'ions magnésium par équivalent.

❑ d. Il y a 10 mmol · L^{-1} de carbonate d'hydrogène.

❑ e. La concentration en ions calcium est de 75 mmol · L^{-1}.

Copyright © 2017 Dunod.

9. **Parmi les propositions suivantes, laquelle est correcte ?**

- ❑ a. La solubilité d'un gaz dans un liquide augmente avec la pression partielle de ce gaz exercée au-dessus du liquide.
- ❑ b. La dissolution d'un gaz dans un liquide est un phénomène endothermique.
- ❑ c. Un solide ionique est d'autant moins soluble que la température de la solution est élevée.
- ❑ d. La miscibilité (en toute proportion) des liquides est toujours accompagnée d'un accroissement d'entropie.
- ❑ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

10. **Un plongeur sous-marin descend à une profondeur où la pression est de 5 atm. On suppose que la solubilité du diazote dans le sang est la même que dans l'eau. *Données* : la constante de Henry pour $N_2(g)$ dans l'eau à 310 K est de $7{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1} · atm^{-1} et le volume du sang du plongeur est de 5,0 L. Parmi les propositions suivantes, laquelle est correcte ?**

- ❑ a. La quantité de diazote gazeux absorbé par le sang du plongeur à pression atmosphérique est de 57,5 mg.
- ❑ b. La quantité de diazote gazeux absorbé par le sang du plongeur à 5 atm est de 287 mg.
- ❑ c. Si tout le gaz dissous à 5 atm est brutalement relâché, le volume qu'il occuperait sous 1 atm et à 25 °C est de 5,01 mL.
- ❑ d. La solubilité du diazote dans le sang sera plus élevée à pression atmosphérique qu'en profondeur car la température y est plus élevée.
- ❑ e. Toutes ces propositions sont fausses.

11. **Quelle masse de $KNO_3(s)$ doit être ajoutée à 500 g d'eau pour réduire sa pression de vapeur à 12,5 mmHg à 15 °C ?**

- ❑ a. 0,970 g
- ❑ b. 11,45 g
- ❑ c. 33,23 g
- ❑ d. 67,34 g
- ❑ e. 101,1 g

12. **Deux béchers dont l'un contient 50 mL d'eau pure (bécher A) et l'autre 50 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium 0,01 mol · L^{-1} (bécher B) sont placés sous une cloche fermée, à la même température. Les volumes des deux béchers lorsque l'équilibre avec la vapeur d'eau est atteint sont de :**

- ❑ a. $V_A \sim 0$ mL et $V_B \sim 100$ mL
- ❑ b. $V_A \sim 100$ mL et $V_B \sim 0$ mL
- ❑ c. Le volume reste identique dans les deux béchers.
- ❑ d. $V_A \sim 75$ mL et $V_B \sim 25$ mL
- ❑ e. $V_A \sim 25$ mL et $V_B \sim 75$ mL

13. **Le chlorure de magnésium est un électrolyte fort, alors que le glucose ($C_6H_{12}O_6$) ne se dissocie pas dans l'eau. Quelle quantité de chlorure de magnésium faudrait-il dissoudre dans 500 g d'eau pour obtenir une solution ayant une température de congélation identique à celle d'une solution contenant 1,0 g de glucose solubilisé dans 300 g d'eau ?**

- ❑ a. 0,29 g
- ❑ b. 0,33 g
- ❑ c. 0,88 g
- ❑ d. 1,00 g
- ❑ e. 1,85 g

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

14. **Classez les solutions aqueuses suivantes par ordre croissant de température de congélation : (1) KCl 0,03 $mol \cdot kg^{-1}$; (2) Na_3PO_4 0,02 $mol \cdot kg^{-1}$; (3) Méthanol (CH_3OH) 0,03 $mol \cdot kg^{-1}$.**

- ❑ a. (1) < (2) < (3)
- ❑ b. (1) < (3) < (2)
- ❑ c. (2) < (3) < (1)
- ❑ d. (2) < (1) < (3)
- ❑ e. (3) < (1) < (2)

15. **Parmi les trois solutions suivantes : (1) 20,0 g de KCl(*s*) dans 0,50 kg d'eau ; (2) 20,0 g de $C_2H_6O_2$(*l*) (composé non dissociable) dans 400 mL d'eau ; (3) 20,0 g de $MgCl_2$(*s*) dans 500 mL d'eau, laquelle (lesquelles) a (ont) la (les) température(s) d'ébullition la (les) plus élevée(s) ?**

- ❑ a. (1)
- ❑ b. (2)
- ❑ c. (3)
- ❑ d. (1) et (2)
- ❑ e. (1) et (3)

16. **La pression osmotique du sang à 37 °C est égale à 7,7 atm.**
Quelle masse de NaCl solide faut-il utiliser pour préparer 100 mL d'une solution aqueuse isotonique avec le sang à cette température ?

- ❑ a. 0,009 g
- ❑ b. 0,89 g
- ❑ c. 1,77 g
- ❑ d. 8,90 g
- ❑ e. 17,7 g

17. **La pepsine est la principale enzyme digestive trouvée dans le suc gastrique. Un échantillon de 3,00 mg de pepsine est dissous dans de l'eau de manière à obtenir 10,0 mL de solution. La pression osmotique de cette solution vaut 0,162 mmHg à 25 °C. Quelle est la masse molaire de la pepsine ?**

- ❑ a. 45,25 $g \cdot mol^{-1}$
- ❑ b. 344,1 $g \cdot mol^{-1}$
- ❑ c. $34{,}43 \cdot 10^3$ $g \cdot mol^{-1}$
- ❑ d. $3{,}484 \cdot 10^6$ $g \cdot mol^{-1}$
- ❑ e. Il manque une donnée pour pouvoir calculer la masse molaire.

18. **La thyroxine est une hormone isolée de la thyroïde qui contrôle la vitesse du métabolisme dans le corps humain. Une solution contenant 1,138 g de thyroxine dans 25,00 g de benzène a une pression osmotique de 1,24 atm à 20 °C. Sachant que la masse volumique du benzène est de 0,8787 $g \cdot mL^{-1}$, calculez la masse molaire de la thyroxine (en négligeant la variation de volume).**

- ❑ a. 775 $g \cdot mol^{-1}$
- ❑ b. 790 $g \cdot mol^{-1}$
- ❑ c. 812 $g \cdot mol^{-1}$
- ❑ d. 882 $g \cdot mol^{-1}$
- ❑ e. 998 $g \cdot mol^{-1}$

19. **Si une protéine a une masse molaire d'environ 59 000 $g \cdot mol^{-1}$, quelle masse de cette substance faudra-t-il dissoudre dans l'eau pour obtenir 10,0 mL d'une solution qui développe, à 25 °C, une pression osmotique de 9,4 mmHg ?**

- ❑ a. 0,20 g
- ❑ b. 0,30 g
- ❑ c. 0,40 g
- ❑ d. 1,0 g
- ❑ e. 3,0 g

Copyright © 2017 Dunod.

20. **L'hémoglobine (Hb) est la protéine responsable de la couleur rouge du sang et dont la principale fonction est le transport du dioxygène dans l'organisme humain et chez les autres vertébrés. Une solution contenant 15,0 mg · mL^{-1} d'hémoglobine présente une pression osmotique de 3,89 mmHg à 5 °C. Quelle est la masse molaire de l'hémoglobine ?**

- ❑ a. 88,13 g · mol^{-1}
- ❑ b. 36,88 · 10^3 g · mol^{-1}
- ❑ c. 66,82 · 10^3 g · mol^{-1}
- ❑ d. 136,8 · 10^3 g · mol^{-1}
- ❑ e. 6,788 · 10^6 g · mol^{-1}

21. **Une solution aqueuse de 100,0 mL contient, à 35 °C, 0,283 g d'un polypeptide de masse molaire inconnue. Lorsque cette solution est introduite dans un osmomètre, le liquide s'élève de 85,68 mm dans le tube capillaire de l'appareil. La solution aqueuse de ce polypeptide a une masse volumique de 1,00 g · cm^{-3}, le mercure de 13,6 g · cm^{-3}. Quelle est la masse molaire du polypeptide ?**

- ❑ a. 1,13 · 10^1 g · mol^{-1}
- ❑ b. 6,34 · 10^2 g · mol^{-1}
- ❑ c. 8,62 · 10^3 g · mol^{-1}
- ❑ d. 6,41 · 10^4 g · mol^{-1}
- ❑ e. 8,73 · 10^5 g · mol^{-1}

22. **Laquelle des solutions aqueuses suivantes a la plus grande pression osmotique à 50 °C ?**

- ❑ a. KCl(*aq*) 0,10 mol · L^{-1}
- ❑ b. KCl(*aq*) 0,20 mol · L^{-1}
- ❑ c. Glucose $C_6H_{12}O_6$(*aq*) 0,60 mol · L^{-1}
- ❑ d. Urée $CO(NH_2)_2$(*aq*) 0,80 mol · L^{-1}
- ❑ e. K_2SO_4(*aq*) 0,30 mol · L^{-1}

23. **Calculez l'abaissement de la température de congélation de l'eau si on introduit 162,0 g d'HBr par 500 g d'eau, sachant que l'acide est ionisé à 90 %.**

- ❑ a. 14,88 °C
- ❑ b. 14,14 °C
- ❑ c. 8,18 °C
- ❑ d. 7,44 °C
- ❑ e. 7,07 °C

24. **On observe que la température de congélation d'une solution aqueuse de fluorure d'hydrogène 5 · 10^{-2} mol · kg^{-1} est de –0,103 °C. Le pourcentage de dissociation de cet acide à cette concentration vaut :**

- ❑ a. 11 %
- ❑ b. 22 %
- ❑ c. 33 %
- ❑ d. 44 %
- ❑ e. Il manque une donnée pour répondre à cette question.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

25. On isole au laboratoire un non-électrolyte ne contenant que du bore et du fluor. Après dissolution de 0,9094 g de ce composé dans 10,00 g de benzène ($d_{solution}$ = 0,874), on mesure un abaissement cryoscopique de 4,77 °C. Sachant que ce composé contient 22,1 % de bore, on peut affirmer que :

- ❏ a. La formule brute de ce composé est $(BF_3)_n$.
- ❏ b. La masse molaire du composé est de 195,22 $g \cdot mol^{-1}$.
- ❏ c. On ne peut pas déterminer la formule moléculaire de ce composé.
- ❏ d. À 0 °C, la pression osmotique de la solution décrite est de 0,179 atm.
- ❏ e. Toutes les propositions sont fausses.

Retrouvez des QCM supplémentaires sur la page associée à l'ouvrage sur le site dunod.com. 

Copyright © 2017 Dunod.

Réponses

1. **d.** Lors de la mise en solution d'un soluté solide (voir fiche 5), les interactions entre les molécules de soluté A et de solvant B doivent être de même type : (A–A) ~ (B–B) ~ (A–B).



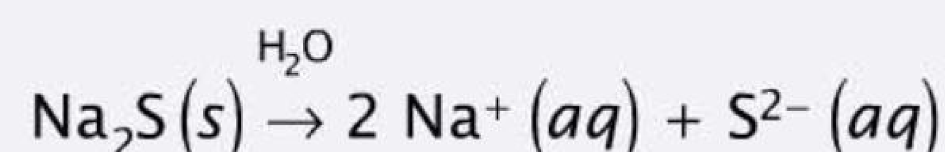
Conseil méthodologique

Afin de discuter des interactions, commencez toujours par déterminer si la molécule est polaire ou non.

Par conséquent, la nature du solvant et du soluté a de l'importance (propositions b et c). La dissolution du soluté solide est un phénomène soit endothermique, soit exothermique. La température importe donc beaucoup (proposition a). Par contre, la pression est une grandeur qui affecte les gaz uniquement. Dans le cas d'un soluté solide, c'est ce paramètre qui a le moins d'importance lors de la mise en solution.

2. **d.** Pour dissoudre un soluté dans un solvant, il faut que les interactions au sein des deux constituants de la solution soient de même type. Le tétrachlorure de carbone (CCl_4) est une molécule symétrique (tétraédrique), donc non polaire. Le soluté à choisir doit donc être nécessairement non polaire, comme le solvant : *n*-octane (C_8H_{18}). Le saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) et l'acide acétique (CH_3COOH) possèdent tous deux une ou plusieurs fonctions polaires : alcool pour le saccharose (OH) et acide carboxylique (COOH) pour l'acide acétique. L'iodure de sodium est un composé ionique ($\Delta\chi = 2,65 - 0,9 = 1,75$)[1], possédant donc une liaison extrêmement polarisée. Le stéarate de sodium, $CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+$, est constitué d'une longue chaîne carbonée hydrophobe et d'une extrémité polaire. Ce composé est un amphiphile, il aura tendance à former des micelles inverses dans le solvant proposé.

3. **d.** Un électrolyte fort est un composé ionique ou covalent qui existe exclusivement sous forme d'ions en solution aqueuse. Le sulfure de sodium est un composé ionique tout à fait soluble (règle 2 de la table 2 des tables de constantes). En solution aqueuse, il se dissocie complètement en ions :



$$Na_2S(s) \xrightarrow{H_2O} 2\ Na^+(aq) + S^{2-}(aq)$$

Na_2S est, par conséquent, un électrolyte fort.
En revanche, le glucose ($C_6H_{12}O_6$) et le méthanol (CH_3OH) sont des non-électrolytes qui sont solubilisés dans l'eau grâce à la formation de ponts hydrogène.
L'hydroxyde de calcium n'est que partiellement soluble (règle 7 de la table 2 des tables de constantes). Il est de ce fait un électrolyte faible : $Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

4. **d.** La concentration peut être exprimée de plusieurs manières, les plus courantes étant la concentration molaire (ou molarité) C, la concentration massique et la molalité $\bar{m}$.

$$\text{Concentration molaire (ou molarité) } C = \frac{\text{nombre de moles de soluté (mol)}}{\text{volume de solution (L)}}$$

$$\text{Concentration massique} = \frac{\text{masse de soluté (g)}}{\text{volume de solution (L)}}$$

$$\text{Molalité } \bar{m} = \frac{\text{nombre de moles de soluté (mol)}}{\text{masse de solvant (kg)}}$$

La concentration molaire ou molarité (proposition d) est dépendante de la température par l'intermédiaire du volume de la solution (un liquide se dilate si la température augmente).

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La molalité, quant à elle, a pour avantage d'être indépendante de la température, étant donné que le nombre de moles de soluté est exprimé en fonction de la **masse** de solvant.

Les fractions molaires x_i et pourcentages en masse sont également indépendants de la température car ils sont exprimés en quantité de matière (nombre de moles ou masses) :

$$\text{Fraction molaire} = x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_i}$$

$$\text{Pourcentage massique} = \left(\frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse du soluté + masse de solvant}}\right) \cdot 100\ \%$$

5. **a.** La concentration de la solution de $MgCl_2$ est donnée indirectement grâce à la masse volumique ($1{,}27\ g \cdot mL^{-1}$) et au pourcentage massique (34,6 %) de la solution.

La masse volumique peut être traduite comme suit :
La masse de 1,0 mL de solution vaut 1,27 g.
Donc, la masse de 1 L de solution vaut 1 270 g.
Le pourcentage en masse peut être traduit comme suit :
100,0 g de solution contiennent 34,6 g de $MgCl_2$.
1 270 g (soit 1 L) de solution contiennent 439,42 g de $MgCl_2$.

Il y a donc 439,42 g de $MgCl_2$ dans 1 L de solution (= concentration massique de la solution). Pour trouver la concentration molaire (ou molarité) en $MgCl_2$, il faut convertir cette masse en quantité de matière :

$$C_{MgCl_2} = \frac{\text{Concentration massique}}{M_{MgCl_2}} = \frac{439{,}42\ g \cdot L^{-1}}{95{,}21\ g \cdot mol^{-1}} = \mathbf{4{,}62\ mol \cdot L^{-1}}$$

Autre méthode :

Disposant de la masse volumique ($1{,}27\ g \cdot mL^{-1}$) et du pourcentage massique (34,6 %) de la solution, on peut trouver la concentration molaire de $MgCl_2$ *via* : $C_{MgCl_2} = \left(\frac{m}{V}\right)_{Solution} \cdot \frac{w_{MgCl_2}}{M_{MgCl_2}}$ (voir fiche 5)



Conseil méthodologique

Dans cette formule, il faut toujours songer à utiliser les bonnes unités pour la masse volumique. Une masse volumique s'exprime en $kg \cdot L^{-1}$, c'est-à-dire en $g \cdot mL^{-1}$. Pour obtenir une concentration en $mol \cdot L^{-1}$, il est indispensable d'avoir une masse volumique exprimée en $g \cdot L^{-1}$. Il y a donc un facteur 1 000 entre la masse volumique donnée dans l'énoncé et celle utilisée dans la formule.

$$C_{MgCl_2} = 1270\ g \cdot L^{-1} \times \frac{0{,}346}{95{,}21\ g \cdot mol^{-1}} = 4{,}62\ mol \cdot L^{-1}$$



Conseil méthodologique

Pour déterminer une concentration molaire ou une molalité, pensez toujours à bien différencier le volume de la SOLUTION et la masse de SOLVANT. La masse de solvant s'obtient en faisant la différence entre la masse de solution et la masse de soluté.

En résumé, 1 L de cette solution pèse 1 270 g et contient 4,62 mol (ou 439,42 g) de $MgCl_2$.
Le solvant (à savoir l'eau) a une masse de : 1 270 g – 439,42 g = 830,58 g

$$\bar{m}_{MgCl_2} = \frac{n_{MgCl_2}}{m_{eau}} = \frac{4{,}62\ mol}{830{,}58 \cdot 10^{-3}\ kg} = \mathbf{5{,}56\ mol \cdot kg^{-1}}$$

$$x_{solvant\ (=eau)} = \frac{n_{eau}}{n_{eau} + n_{MgCl_2}} = \frac{\frac{m_{eau}}{M_{eau}}}{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + n_{MgCl_2}} = \frac{\frac{830{,}58\ g}{18{,}02\ g \cdot mol^{-1}}}{\frac{830{,}58\ g}{18{,}02\ g \cdot mol^{-1}} + 4{,}62\ mol} = \mathbf{0{,}91}$$

Copyright © 2017 Dunod.

6. **e.** « NaCl 0,9 % en masse » signifie : *100 g de solution contiennent 0,9 g de NaCl(s).*
En admettant que la densité de la solution est identique à celle de l'eau pure (d = 1), on peut stipuler que :
1 000 g (soit 1 L) de solution contiennent 9,0 g de NaCl.
Dans 1 L de solution, sont mélangés 9,0 g de NaCl et (1000 – 9,0 =) 991 g d'eau, soit :

$$n_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} = \frac{9,0 \text{ g}}{58,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,154 \text{ mol}$$

La concentration en NaCl est donc de 0,154 mol·L^{-1} → La proposition a) est fausse.
Comme la densité de la solution est identique à celle de l'eau (solvant), la molalité est de :

$$\bar{m}_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{m_{H_2O}} = \frac{0,154 \text{ mol}}{100 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 0,154 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$ → La proposition c) est fausse.

Calculons la quantité de matière de l'eau :

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{991 \text{ g}}{18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 54,99 \text{ mol}$$

La fraction molaire de NaCl vaut :

$$x_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{n_{NaCl} + n_{H_2O}} = \frac{0,154 \text{ mol}}{0,154 \text{ mol} + 54,99 \text{ mol}} = 0,0028$$

→ La proposition b) est fausse (la fraction molaire donnée dans l'énoncé est celle de l'eau).
Une solution 1 ppm (part par million) correspond à 1,0 g de soluté dans $1 \cdot 10^6$ g de solution, c'est-à-dire 1,0 mg de soluté par kg de solution.
« 0,9 ppm » signifie : *0,9 mg de NaCl dans 1 kg de solution*
→ La proposition d) est fausse car 1 kg de solution contient 9,0 g de NaCl.
En conséquence, aucune des solutions n'est correcte.

7. **d.** Soit la fraction molaire en KI dans 100 g d'eau à 100 °C (afin de comparer les données avec le tableau de l'énoncé) :

$$x_{KI} = \frac{n_{KI}}{n_{KI} + n_{eau}} = \frac{n_{KI}}{n_{KI} + \frac{m_{eau}}{M_{eau}}} = \frac{n_{KI}}{n_{KI} + \frac{100 \text{ g}}{18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} = \mathbf{0,4}$$

$0,4 \times (n_{KI} + n_{eau}) = 0,4 \times (n_{KI} + 5,55) = n_{KI} \rightarrow n_{KI} = 3,7$ mol
$\rightarrow m_{KI} = n_{KI} \cdot M_{KI} = 3,7 \text{ mol} \times 166,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 614,2 \text{ g}$
Or, dans le tableau, à 100 °C, une solution de KI(*aq*) est saturée dès ajout de 210 g de KI dans 100 g d'eau. Par conséquent, la solution de la proposition d) est bien sursaturée.
Les autres propositions sont fausses :
a) Dans le tableau, à 40 °C, une solution de KBr(*aq*) est saturée dès 80 g de KBr / 100 g H_2O → la solution de la proposition a) n'est pas saturée.
b) 0,450 mol de KI dans 50 g d'eau = 0,900 mol de KI dans 100 g d'eau
$m_{KI} = n_{KI} \cdot M_{KI} = 0,9 \text{ mol} \times 166,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 149,4 \text{ g}$
→ la solution de la proposition b) n'est pas saturée (< 160 g de KI/100 g H_2O).
c) « 60 % en masse » signifie 60 g de KI dans 100 g de solution. Il y a donc 40 g d'eau dans la solution. S'il y a 60 g de KI dans 40 g d'eau, alors il y a (60 × 100/40 =) 150 g de KI dans 100 g d'eau → à 60 °C, la solution de la proposition c) n'est pas saturée (< 175 g de KI/100 g H_2O).

8. **e.** a) Pour l'ion Na^+ (charge 1+), il y a une charge élémentaire pour une mole d'ion

$\rightarrow N_{Eq\ Na^+} = 1 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$

Comme $C_{Eq} = C \cdot N_{Eq} \rightarrow C_{Na^+} = \frac{C_{Eq}}{N_{Eq}} = \frac{122 \text{ mEq} \cdot \text{L}^{-1}}{1 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}} = 122 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (et non 61 mmol·L^{-1})

b) Pour l'ion Mg^{2+} (charge 2+), il y a deux charges élémentaires pour une mole d'ion

$\rightarrow N_{Eq\ Mg^{2+}} = 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\rightarrow C_{Mg^{2+}} = \frac{C_{Eq}}{N_{Eq}} = \frac{94 \text{ mEq} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}} = 47 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Or $C_{Mg^{2+}} = \dfrac{\text{Concentration massique}}{M_{Mg^{2+}}}$ → Concentration massique $= C_{Mg^{2+}} \cdot M_{Mg^{2+}}$

→ Concentration massique $= 47 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \times 24{,}31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1{,}14 \text{ g}$ (et non 47 mg · L^{-1})

c) Pour l'ion Mg^{2+}, $N_{Eq\ Mg^{2+}} = 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$ → il y a 1 mole (soit 24,31 g) pour deux équivalents. Par équivalent, il y a donc 12,2 g (et non 24 g par équivalent).

d) Une mole de CO_2 hydraté (H_2CO_3) peut libérer 2 moles H^+ → $N_{Eq\ H_2CO_3} = 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\rightarrow C_{H_2CO_3} = \frac{C_{Eq}}{N_{Eq}} = \frac{26 \text{ mEq} \cdot L^{-1}}{2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}} = 13 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \text{ (et non 10 mmol} \cdot L^{-1})$$

e) Pour l'ion Ca^{2+} (charge 2+), il y a deux charges élémentaires pour une mole d'ion

→ $N_{Eq\ Ca^{2+}} = 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$

Comme $C_{Eq} = C \cdot N_{Eq} \rightarrow C_{Ca^{2+}} = \dfrac{C_{Eq}}{N_{Eq}} = \dfrac{150 \text{ mEq} \cdot L^{-1}}{2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}} = 75$ **75 mmol · L^{-1}**

9. **a.** Selon la loi de Henry ($s_i = k_H \cdot p_i$), la solubilité d'un gaz i (s_i) dans un liquide augmente avec la pression partielle de ce gaz exercée au-dessus du liquide (p_i).

Les autres propositions sont fausses :

b) La dissolution d'un gaz dans un liquide est toujours un phénomène exothermique (voir fiche 5, cas nº 3).

c) La solubilité d'un solide ionique varie en fonction de la température. La solubilité ne diminue que si la dissolution est exothermique. Or, il existe des dissolutions endothermiques et athermiques.

d) La miscibilité des liquides peut s'accompagner d'une augmentation ou d'une diminution d'entropie (voir fiche 5, cas nº 2).

10. **e.** Toutes les propositions sont fausses :

a) Comme l'air est constitué de 78 % de diazote, à pression atmosphérique ($P = 1$ atm), la pression partielle en N_2 est de : $p_{N_2} = x_{N_2} \cdot P_{atm} = 0{,}78 \times 1 \text{ atm} = 0{,}78 \text{ atm}$.

Selon la loi de Henry :

$$s_{N_2} = k_H \cdot p_{N_2} = 7{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \times 0{,}78 \text{ atm} \rightarrow s_{N_2} = 5{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$\rightarrow n_{N_2} = C_{N_2} \cdot V_{sang} = 5{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 5{,}0 \text{ L} = 2{,}75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\rightarrow m_{N_2} = n_{N_2} \cdot M_{N_2} = 2{,}75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 28{,}02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}077 \text{ g} = 77{,}0 \text{ mg}$ (et non 57,5 mg)

b) Sous une pression de 5 atm, la pression partielle en N_2 est de :

$p_{N_2} = x_{N_2} \cdot P_{atm} = 0{,}78 \times 5 \text{ atm} = 3{,}9 \text{ atm}$

Selon la loi de Henry : $s_{N_2} = k_H \cdot p_{N_2} = 7{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \times 3{,}9 \text{ atm}$

$\rightarrow s_{N_2} = 2{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \rightarrow n_{N_2} = C_{N_2} \cdot V_{sang} = 2{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 5{,}0 \text{ L} = 0{,}0135 \text{ mol}$

$\rightarrow m_{N_2} = n_{N_2} \cdot M_{N_2} = 0{,}0135 \text{ mol} \times 28{,}02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}378 \text{ g} = 378$ (et non 287 mg)

c) Le volume de gaz est calculé grâce à la relation des gaz parfaits : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$V_{N_2} = \frac{n_{N_2} \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0{,}0135 \text{ mol} \times 0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0{,}330 \text{ L}$$

d) La pression augmente avec la profondeur. Une atmosphère est ajoutée à la pression atmosphérique environ tous les 10 mètres de profondeur.

Par conséquent, selon la loi de Henry, la solubilité sera également plus élevée.

11. **d.** Une solution constituée d'un soluté solide non volatil aura une pression de vapeur ($P_{solution}$) inférieure à celle du solvant pur ($P^o_{solvant}$). Cette relation peut être exprimée de deux manières :

Loi de Raoult	*Relation tonométrique*
$P_{solution} = x_{solvant} \cdot P^o_{solvant}$	$\Delta P = P^o_{solvant} - P_{solution}$ $\Delta P = x_{soluté} \cdot P^o_{solvant}$

Copyright © 2017 Dunod.



Conseil méthodologique

Les deux méthodes sont équivalentes. Veillez seulement à ne pas confondre $x_{soluté}$ et $x_{solvant}$.

La pression de vapeur du solvant (eau) à 15 ºC est consignée dans la table 3 des tables de constantes :

$$P^{o}_{solvant} = 12{,}8 \text{ mmHg}$$

Calculons la quantité de matière (n) du solvant (eau) :

$$n_{eau} = \frac{m_{eau}}{M_{eau}} = \frac{500 \text{ g}}{18{,}02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 27{,}75 \text{ mol}$$

Loi de Raoult :

$$P_{solution} = \frac{n_{solvant}}{n_{solvant} + n_{soluté}} \cdot P^{0}_{solvant}$$

$$12{,}5 \text{ mmHg} = \frac{27{,}75 \text{ mol}}{27{,}75 \text{ mol} + n_{soluté}} \times 12{,}8 \text{ mmHg}$$

$$\rightarrow 12{,}5\ n_{soluté} + 346{,}9 \text{ mol} = 355{,}2 \text{ mol} \rightarrow n_{soluté} = 0{,}664 \text{ mol}$$

Relation tonométrique :

$$P^{0}_{solvant} - P_{solution} = \frac{n_{soluté}}{n_{solvant} + n_{soluté}} \cdot P^{0}_{solvant}$$

$$(12{,}8 - 12{,}5) \text{ mmHg} = 0{,}3 \text{ mmHg} = \frac{n_{soluté}}{27{,}75 \text{ mol} + n_{soluté}} \times 12{,}8 \text{ mmHg}$$

$$\rightarrow 0{,}3\ n_{soluté} + 8{,}32 \text{ mol} = 12{,}8\ n_{soluté} \rightarrow n_{soluté} = 0{,}666 \text{ mol}$$



Conseil méthodologique

Les deux méthodes sont équivalentes. Néanmoins, la réponse obtenue peut légèrement différer d'une méthode à l'autre.

La masse de KNO_3 à ajouter est de :

$$m_{KNO_3} = n_{KNO_3} \cdot M_{KNO_3} = 0{,}666 \text{ mol} \times 101{,}11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{67{,}34 \text{ g}}$$

12. **a.** La présence d'un soluté non volatil (NaCl) provoque une diminution de la pression de vapeur au-dessus de la solution salée (bécher B) :

Pression de vapeur (bécher B) $<$ pression de vapeur (bécher A)

Il y a en effet des interactions entre les molécules de soluté et d'eau (ions-dipôles) → les molécules d'eau sont davantage retenues dans la phase liquide.

L'eau, passée en phase vapeur depuis le bécher A, passe en phase liquide dans le bécher B (où les molécules d'eau sont retenues en phase liquide par le soluté non volatil).

→ V_A diminue et V_B augmente jusqu'au transfert total des molécules d'eau dans le bécher B.

→ $\mathbf{V_A \sim 0}$ **mL** et $\mathbf{V_B \sim 100}$ **mL**.

13. **a.** Le chlorure de magnésium ($MgCl_2$) se dissocie en trois ions en solution (Mg^{2+} et 2 Cl^-) → $i = 3$, alors que le glucose ($C_6H_{12}O_6$) ne se dissocie pas → $i = 1$.

Comme les deux solutions sont des solutions aqueuses, la température de congélation du solvant pur (eau) est la même dans les deux cas. Par conséquent, nous pouvons directement égaler les deux variations de température de congélation (ΔT_{cong}).

Pour que : $(\Delta T_{cong})_{MgCl_2} = (\Delta T_{cong})_{C_6H_{12}O_6}$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Comme $\Delta T_{cong} = i \cdot K_{cryos} \cdot \bar{m}$: $3 \times K_{cryos} \times \bar{m}_{MgCl_2} = 1 \times K_{cryos} \times \bar{m}_{C_6H_{12}O_6}$

La constante cryoscopique (K_{cryos}) est identique pour les deux solutions (même solvant) et peut donc être simplifiée dans le calcul ci-dessus.

La molalité se calculant comme suit :

$$\bar{m}_i = \frac{n_i}{m_{solvant}} = \frac{m_i}{M_i \cdot m_{solvant}}$$

$$\rightarrow i \cdot \frac{m_{MgCl_2}}{M_{MgCl_2} \cdot m_{eau}} = i \cdot \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6} \cdot m_{eau}}$$

$$\rightarrow 3 \times \frac{m_{MgCl_2}}{95{,}21\ g \cdot mol^{-1} \times 0{,}5\ kg} = 1 \times \frac{1\ g}{180{,}18\ g \cdot mol^{-1} \times 0{,}3\ kg}$$

$$\rightarrow m_{MgCl_2} = \mathbf{0{,}29\ g}$$

14. **d.** La température de congélation du solvant pur est identique pour toutes les solutions car elles sont toutes constituées du même solvant (eau). Nous comparons donc directement les variations de température de congélation entre les différentes solutions :

$$\Delta T_{cong} = i \cdot K_{cryos} \cdot \bar{m}_{soluté}$$

ΔT_{cong} correspond à l'abaissement cryoscopique. Plus le Δ est élevé, plus la diminution est importante.

La constante cryoscopique de l'eau est consignée dans la table 4 des tables de constantes.

(1) KCl(*s*) se dissocie en K^+(*aq*) et Cl^-(*aq*) $\rightarrow i = 2$
$\rightarrow \Delta T_{cong} = 2 \times 1{,}86\ °C \cdot kg \cdot mol^{-1} \times 0{,}03\ mol \cdot kg^{-1} = 0{,}112\ K$

(2) Na_3PO_4(*s*) se dissocie en 3 Na^+(*aq*) et PO_4^{3-}(*aq*) $\rightarrow i = 4$
$\rightarrow \Delta T_{cong} = 4 \times 1{,}86\ °C \cdot kg \cdot mol^{-1} \times 0{,}02\ mol \cdot kg^{-1} = 0{,}149\ K$

(3) Le méthanol(*l*) ne se dissocie pas $\rightarrow i = 1$
$\rightarrow \Delta T_{cong} = 1 \times 1{,}86\ °C \cdot kg \cdot mol^{-1} \times 0{,}03\ mol \cdot kg^{-1} = 0{,}056\ K$
→ Les températures de congélation sont respectivement de : –0,112 K, –0,149 K et –0,056 K. Le classement des solutions par ordre croissant des températures de congélation peut aussi se faire à partir des ΔT_{cong} : **(2)** $<$ **(1)** $<$ **(3)**

15. **c.** La température d'ébullition du solvant pur est identique pour toutes les solutions car elles sont toutes constituées du même solvant (eau). Nous comparons donc directement les variations de température d'ébullition entre les différentes solutions :

$$\Delta T_{éb} = i \cdot K_{éb} \cdot \bar{m}_{soluté} = i \cdot K_{éb} \cdot \frac{n_{soluté}}{m_{solvant}} = i \cdot K_{éb} \cdot \frac{m_{soluté}}{M_{soluté} \cdot m_{solvant}}$$

La constante ébullioscopique de l'eau est consignée dans la table 4 des tables de constantes.
(1) KCl(*s*) se dissocie en K^+(*aq*) et Cl^-(*aq*) $\rightarrow i = 2$:

$$\Delta T_{éb} = 2 \times 0{,}51\ °C \cdot kg \cdot mol^{-1} \times \frac{20{,}0\ g}{74{,}55\ g \cdot mol^{-1} \times 0{,}50\ kg} = 0{,}547\ °C \text{ ou } K$$

(2) $C_2H_6O_2$(*l*) ne se dissocie pas en solution $\rightarrow i = 1$:

$$\Delta T_{éb} = 1 \times 0{,}51 °C \cdot kg \cdot mol^{-1} \times \frac{20{,}0\ g}{62{,}08\ g \cdot mol^{-1} \times 0{,}40\ kg} = 0{,}329\ °C \text{ ou } K$$

(3) $MgCl_2$(*s*) se dissocie en Mg^{2+}(*aq*) et 2 Cl^-(*aq*) $\rightarrow i = 3$:

$$\Delta T_{éb} = 3 \times 0{,}51 °C \cdot kg \cdot mol^{-1} \times \frac{20{,}0\ g}{95{,}21\ g \cdot mol^{-1} \times 0{,}50\ kg} = 0{,}643\ °C \text{ ou } K$$

→ La solution ayant la température d'ébullition la plus élevée ($\Delta T_{éb}$ le plus grand) est la solution (3).

Copyright © 2017 Dunod.

16. **b.** Deux solutions isotoniques ont la même pression osmotique. Donc :

$$\pi_{sang} = \pi_{NaCl} = 7{,}7 \text{ atm}$$

$$\pi_{NaCl} = i \cdot C_{NaCl} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{n_{NaCl}}{V_{solution}} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl} \cdot V_{solution}} \cdot R \cdot T$$

NaCl est un électrolyte fort qui donne deux ions (Na^+ et Cl^-) en solution → $i = 2$.

$$\rightarrow m_{NaCl} = \frac{\pi_{NaCl} \cdot M_{NaCl} \cdot V_{solution}}{i \cdot R \cdot T} = \frac{7{,}7 \text{ atm} \times 58{,}44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0{,}10 \text{ L}}{2 \times 0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 310{,}15 \text{ K}}$$

$$\rightarrow m_{NaCl} = 0{,}885 \text{ g} \approx \mathbf{0{,}89 \text{ g}}$$

17. **c.** Commençons par convertir la pression osmotique, exprimée en mmHg, en atm :

$$\pi = 0{,}162 \text{ mmHg} = \frac{0{,}162 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg} \cdot \text{atm}^{-1}} = 2{,}13 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

La pepsine est un composé organique qui ne se dissocie pas en solution → $i = 1$

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T \rightarrow M = i \cdot \frac{m}{\pi \cdot V} \cdot R \cdot T$$

Soit

$$M = 1 \times \frac{3{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{2{,}13 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \times 10{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \times 0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15 \text{ K}$$

$$\rightarrow M = 34\,434{,}22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx \mathbf{34{,}43 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

18. **a.** Grâce à la pression osmotique, nous pouvons isoler la masse molaire :

$$\pi = i \cdot C_{thyroxine} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{n_{thyroxine}}{V_{solution}} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m_{thyroxine}}{M_{thyroxine} \cdot V_{solution}} \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow M_{thyroxine} = i \cdot \frac{m_{thyroxine}}{\pi \cdot V_{solution}} \cdot R \cdot T$$

Le volume de solution peut être déterminé grâce à la masse volumique du solvant (benzène) car la variation de volume occasionnée par l'ajout du soluté peut être négligée :

$$\left(\frac{m}{V}\right)_{benzène} = \frac{m_{benzène}}{V_{benzène}} \rightarrow V_{benzène} = \frac{m_{benzène}}{\left(\frac{m}{V}\right)_{benzène}} = \frac{25{,}00 \text{ g}}{0{,}8787 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 28{,}45 \text{ mL}$$

La thyroxine ne se dissocie pas dans le benzène → $i = 1$.

$$M_{thyroxine} = 1 \times \frac{1{,}138 \text{ g}}{1{,}24 \text{ atm} \times 28{,}45 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \times 0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293{,}15 \text{ K}$$

$$\rightarrow M = 775{,}43 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx \mathbf{775 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

19. **b.** Tout d'abord, convertissons la pression osmotique, exprimée en mmHg, en atm :

$$\pi = 9{,}4 \text{ mmHg} = \frac{9{,}4 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg} \cdot \text{atm}^{-1}} = 1{,}24 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

Si $\pi = i \cdot C_{protéine} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{n_{protéine}}{V_{solution}} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m_{protéine}}{M_{protéine} \cdot V_{solution}} \cdot R \cdot T$

La protéine est une molécule organique qui ne se dissocie pas en solution → $i = 1$.

$$m_{protéine} = \frac{\pi \cdot M_{protéine} \cdot V_{solution}}{i \cdot R \cdot T} = \frac{1{,}24 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \times 59\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0{,}010 \text{ L}}{1 \times 0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15 \text{ K}}$$

$$\rightarrow m_{protéine} = 0{,}299 \text{ g} \approx \mathbf{0{,}30 \text{ g}}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

20. **c.** Convertissons la pression osmotique, exprimée en mmHg, en atm :

$$\pi = 3{,}89 \text{ mmHg} = \frac{3{,}89 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg} \cdot \text{atm}^{-1}} = 5{,}12 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

Pour l'hémoglobine (Hb), si :

$$\pi = i \cdot C_{Hb} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{n_{Hb}}{V_{solution}} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m_{Hb}}{M_{Hb} \cdot V_{solution}} \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow M_{Hb} = i \cdot \frac{m_{Hb}}{\pi \cdot V_{solution}} \cdot R \cdot T$$

L'hémoglobine est une protéine et ne se dissocie pas en solution → $i = 1$

$$M_{Hb} = 1 \times \frac{15{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{5{,}12 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \times 1{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \times 0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 278{,}15 \text{ K}$$

$$\rightarrow M = \mathbf{66{,}82 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

21. **c.** Dans un premier temps, convertissons la hauteur de liquide dans le tube capillaire de l'osmomètre, en hauteur de Hg (en mm) (pour enfin la convertir en atmosphère) :

$$\left(\frac{m}{V}\right)_{solution} \cdot g \cdot h_{solution} = \left(\frac{m}{V}\right)_{Hg} \cdot g \cdot h_{Hg}$$

$$1{,}0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 85{,}68 \text{ mm} = 13{,}6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times h_{Hg} \rightarrow h_{Hg} = 6{,}3 \text{ mm}$$

La pression osmotique est donc : $\pi = 6{,}3 \text{ mmHg} = \frac{6{,}3 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg} \cdot \text{atm}^{-1}} = 8{,}29 \cdot 10^{-3}$ atm.

Le polypeptide est un composé organique qui ne se dissocie pas en solution → $i = 1$

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow M = i \cdot \frac{m}{\pi \cdot V} \cdot R \cdot T$$

$$M = 1 \times \frac{0{,}283 \text{ g}}{8{,}29 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \times 0{,}100 \text{ L}} \times 0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 308{,}15 \text{ K}$$

$$\rightarrow M = 8\,625{,}97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx \mathbf{8{,}62 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

22. **e.** La pression osmotique s'exprime comme suit : $\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$
Comme la constante R et la température T sont identiques pour toutes les solutions aqueuses, nous exprimons la pression osmotique en fonction de $R \cdot T$:

a) KCl se dissocie en K^+ et Cl^- → $i = 2 \rightarrow \pi = 2 \times 0{,}10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times R \cdot T = 0{,}20 \times R \cdot T$

b) KCl ($i = 2$) → $\pi = 2 \times 0{,}20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times R \cdot T = 0{,}40 \times R \cdot T$

c) $C_6H_{12}O_6$ ne se dissocie pas → $i = 1 \rightarrow \pi = 1 \times 0{,}60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times R \cdot T = 0{,}60 \times R \cdot T$

d) $CO(NH_2)_2$ ne se dissocie pas → $i = 1 \rightarrow \pi = 1 \times 0{,}80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times R \cdot T = 0{,}80 \times R \cdot T$

e) K_2SO_4 se dissocie en 2 K^+ et SO_4^{2-} → $i = 3 \rightarrow \pi = 3 \times 0{,}30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times R \cdot T = 0{,}90 \times R \cdot T$

→ La solution aqueuse ayant la plus grande pression osmotique est la proposition **e)**.

23. **b.** Le bromure d'hydrogène (HBr) est un acide faible (voir table 6 des tables de constantes). Il est par conséquent un électrolyte faible et ne se dissocie pas totalement en solution : $HBr(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + Br^-(aq)$

Copyright © 2017 Dunod.



Conseil méthodologique

Quand le composé n'est pas totalement ionisé ou dissocié (c'est-à-dire < 100 %), réalisez un tableau traitant des quantités de matière (n) (ou des concentrations (C) à l'équilibre pour autant que le volume du système soit constant). Vous pourrez ensuite calculer une osmolalité ($i \cdot \bar{m}$) ou une osmolarité ($i \cdot C$).

Réalisons un tableau d'avancement pour 500 g de solvant (H_2O) :

	HBr(*aq*)	H^+(*aq*)	Br^-(*aq*)
$n_{\text{initial}}\left(\text{mol}\right) = \frac{m}{M}$	$\frac{162{,}0 \text{ g}}{80{,}91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2{,}00 \text{ mol}$	–	–
Changement de quantité de matière	$-x$	$+x$	$+x$
$n_{\text{équilibre}}$ (mol)	$2{,}00 - x$	x	x

Le pourcentage de dissociation est égal à 90 % :

$$\text{Pourcentage de dissociation} = \frac{x}{n_{\text{initial}}} \cdot 100 \text{ \%} = 90 \text{ \%}$$

$$\rightarrow \frac{x}{2{,}00 \text{ mol}} \times 100 \text{ \%} = 90 \text{ \%} \rightarrow x = 1{,}8$$

	HBr(*aq*)	H^+(*aq*)	Br^-(*aq*)
$n_{\text{équilibre}}$ (mol)	2,00 – 1,8 = 0,2	1,8	1,8

Dans 500 g d'eau, le nombre total d'entités en solution (HBr, H^+ et Br^-) vaut donc :

$$n_{\text{Total}} = n_{\text{HBr}} + n_{\text{H}^+} + n_{\text{Br}^-} = \left(0{,}2 + 1{,}8 + 1{,}8\right) \text{ mol} = 3{,}8 \text{ mol}$$

L'abaissement de la température de congélation vaut :

$$\Delta T_{\text{cong}} = i \cdot \bar{m}_{\text{HBr}} \cdot K_{\text{cryos}} = \frac{i \cdot n_{\text{HBr}}}{m_{\text{solvant}}} \cdot K_{\text{cryos}}$$

Comme, pour HBr(*aq*), $i \cdot n_{\text{HBr}}$ est égal au n_{Total} de particules en solution :

$$\Delta T_{\text{cong}} = \frac{3{,}8 \text{ mol}}{500 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} \times 1{,}86 \text{ °C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{14{,}14 \text{ °C}}$$

24. **a.** Le fluorure d'hydrogène (HF) est un acide faible (voir table 6 des tables de constantes). Il est par conséquent un électrolyte faible et ne se dissocie pas totalement en solution : $HF\left(aq\right) \rightleftharpoons H^+\left(aq\right) + F^-\left(aq\right)$

Réalisons un tableau d'avancement pour 1,0 kg de solvant :

	HF(*aq*)	H^+(*aq*)	F^-(*aq*)
n_{initial} (mol)	$5 \cdot 10^{-2}$	–	–
Changement de quantité de matière	$-x$	$+x$	$+x$
$n_{\text{équilibre}}$ (mol)	$5 \cdot 10^{-2} - x$	x	x

Grâce à l'abaissement cryoscopique ($\Delta T_{\text{cong}} = 0{,}103$ °C) et à la constante cryoscopique de l'eau (table 4 des tables de constantes), trouvons l'osmolalité, c'est-à-dire la molalité totale de toutes les particules en solution, $i \cdot \bar{m}$:

$$\Delta T_{\text{cong}} = i \cdot K_{\text{cryos}} \cdot \bar{m}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$\rightarrow i \cdot \bar{m} = \frac{\Delta T_{cong}}{K_{cryos}} = \frac{0{,}103\ °C}{1{,}86\ °C \cdot kg \cdot mol^{-1}} = 0{,}0554\ mol \cdot kg^{-1}$$

Dans 1,0 kg de solvant, le nombre total d'entités en solution (HF, H^+ et F^-) vaut donc 0,0554 mol :

$$n_{Total} = n_{HF} + n_{H^+} + n_{F^-}$$

$\rightarrow$ 0,0554 mol = ($5 \cdot 10^{-2}$ mol – x) + x + x $\rightarrow$ $x = 5{,}38 \cdot 10^{-3}$ mol

Le pourcentage de dissociation est par conséquent égal à :

$$\text{Pourcentage de dissociation } \alpha = \frac{x}{n_{initial}} \cdot 100\ \% = \frac{5{,}38 \cdot 10^{-3}\ mol}{5 \cdot 10^{-2}\ mol} \times 100\ \% = 10{,}8\ \% \approx \mathbf{11\ \%}$$

25. **e.** Soit B_xF_y, un composé non-électrolyte $\rightarrow$ $i = 1$.

Toutes les propositions sont fausses.

Grâce à l'abaissement cryoscopique (ΔT_{cong} = 4,77 ºC) et à la constante cryoscopique du benzène (table 4 des tables de constantes), trouvons la molalité du soluté :

$$\Delta T_{cong} = i \cdot K_{cryos} \cdot \bar{m}_{soluté}$$

$$\rightarrow \bar{m}_{soluté} = \frac{\Delta T_{cong}}{i \cdot K_{cryos}} = \frac{4{,}77\ °C}{1 \times 5{,}12\ °C\ kg \cdot mol^{-1}} = 0{,}932\ mol \cdot kg^{-1}$$

Comme la molalité s'exprime comme suit :

$$\bar{m}_{soluté} = \frac{n_{soluté}}{m_{solvant}} = \frac{m_{soluté}}{M_{soluté} \cdot m_{solvant}}$$

$$\rightarrow M_{soluté} = \frac{m_{soluté}}{\bar{m}_{soluté} \cdot m_{solvant}} = \frac{0{,}9094\ g}{0{,}932\ mol \cdot kg^{-1} \times 10{,}00 \cdot 10^{-3}\ kg}$$

$$\rightarrow M_{soluté} = 97{,}58\ g \cdot mol^{-1}$$

$\rightarrow$ La proposition b) est donc fausse.

Sachant qu'il y a 22,1 % de bore dans le composé, trouvons x.

$$\text{Pourcentage massique} = \frac{x \cdot M_B}{M_{B_xF_y}} \cdot 100\ \% \rightarrow 22{,}1\ \% = \frac{x \times 10{,}81\ g \cdot mol^{-1}}{97{,}58\ g \cdot mol^{-1}} \times 100\ \%$$

$$\rightarrow x = 1{,}99 \sim 2$$

Grâce à la masse molaire du composé, trouvons « y » :

$$M_{B_xF_y} = x \cdot M_B + y \cdot M_F \rightarrow 97{,}58\ g \cdot mol^{-1} = 2 \times 10{,}81\ g \cdot mol^{-1} + y \times 19{,}00\ g \cdot mol^{-1}$$

$$\rightarrow y = 4 \rightarrow \text{formule moléculaire du composé : } B_2F_4$$

$\rightarrow$ Les propositions a) et c) sont par conséquent fausses.

Grâce à la densité (d = 0,874), nous pouvons affirmer que : *1,0 mL de solution pèse 0,874 g.*

La masse totale de la solution (solvant + soluté) étant de (10,00 + 0,9094 =) 10,9094 g, la solution occupe un volume de :

$$\left(\frac{m}{V}\right)_{solution} = 0{,}874\ g \cdot mL^{-1} \rightarrow V_{solution} = \frac{m_{solution}}{0{,}874\ g \cdot mL^{-1}} = \frac{10{,}9094\ g}{0{,}874\ g \cdot mL^{-1}} = 12{,}48\ mL$$

Copyright © 2017 Dunod.

À 0 ºC, la pression osmotique de la solution vaut :

$$\pi = i \cdot C_{B_2F_4} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{n_{B_2F_4}}{V_{\text{solution}}} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m_{B_2F_4}}{M_{B_2F_4} \cdot V_{\text{solution}}} \cdot R \cdot T$$

$$\pi = 1 \times \frac{0{,}9094 \text{ g}}{97{,}58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 12{,}48 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \times 0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273{,}15 \text{ K}$$

$$\rightarrow \pi = 16{,}73 \text{ atm}$$

→ La proposition d) est fausse.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Entraînement

Vrai ou faux ?

		Vrai	Faux
1.	À l'échelle microscopique, une solution est hétérogène.	☐	☐
2.	Une solution diluée est une solution qui contient moins de 1 % de soluté.	☐	☐
3.	Les solvants apolaires possèdent un moment dipolaire permanent nul.	☐	☐
4.	Lors de la fusion de la glace, la plupart des ponts hydrogène présents sont rompus.	☐	☐
5.	La capacité calorifique molaire de l'eau est comparable à celle des autres liquides.	☐	☐
6.	La constante diélectrique de l'eau est l'une des plus élevées de tous les liquides.	☐	☐
7.	Si le composé est un électrolyte faible, il n'y a pas d'ions en solution aqueuse.	☐	☐
8.	Tous les solvants polaires sont protiques.	☐	☐
9.	La mise en solution d'un composé ionique est toujours exothermique.	☐	☐
10.	Les solutés ioniques sont toujours solvatés lorsqu'ils sont mis en solution.	☐	☐
11.	Tous les nitrates et tous les phosphates sont solubles dans l'eau à 25 ºC.	☐	☐
12.	Les unités le plus fréquemment rencontrées pour décrire une solution sont la molalité, la molarité et la fraction molaire.	☐	☐
13.	La molalité est une grandeur qui dépend de la température.	☐	☐
14.	Dans une solution, la somme des fractions molaires est toujours égale à 1.	☐	☐
15.	En solution saturée, il y a toujours un équilibre dynamique qui s'installe entre le solide et la solution.	☐	☐
16.	Pour définir la solubilité d'un sel à une certaine température, il faut être à saturation.	☐	☐
17.	La solubilité d'un sel augmente toujours lorsque la température augmente.	☐	☐
18.	Par convention, un composé insoluble est un composé, dont la solubilité n'excède pas $1 \cdot 10^{-5}$ mol · L^{-1}.	☐	☐
19.	La loi de Raoult stipule que la pression de vapeur d'une solution diluée est directement proportionnelle à la fraction molaire du solvant.	☐	☐
20.	Une solution idéale est une solution qui obéit à la loi de Raoult.	☐	☐

Copyright © 2017 Dunod.

	Vrai	Faux
21. Si une solution est non idéale et s'accompagne, lors de sa formation, d'un dégagement de chaleur, les déviations observées par rapport à la loi de Raoult sont positives.	☐	☐
22. La loi de Henry stipule que la pression partielle d'un gaz au-dessus d'un liquide est directement proportionnelle à la molalité de la solution.	☐	☐
23. Les propriétés colligatives sont des propriétés qui dépendent du nombre et de la nature des particules de soluté dans la solution.	☐	☐
24. L'abaissement de pression de vapeur d'une solution est directement proportionnel à la fraction molaire du soluté.	☐	☐
25. Comme la pression de vapeur d'une solution est toujours inférieure à celle du solvant pur, la température d'ébullition de la solution est plus élevée que celle du solvant pur.	☐	☐
26. Dans la relation cryoscopique, la constante de proportionnalité dépend du solvant et du soluté.	☐	☐
27. On peut se servir de la relation cryoscopique pour trouver la masse molaire d'une substance inconnue.	☐	☐
28. Pour les macromolécules, la détermination de la masse molaire se fait préférentiellement grâce à l'osmose plutôt qu'en faisant appel à la relation ébullioscopique.	☐	☐
29. Dans le phénomène d'osmose, l'eau passe toujours du milieu le plus dilué vers le milieu le plus concentré en soluté.	☐	☐
30. Au cours de la dialyse, les ions passent toujours du milieu le plus concentré vers le milieu le plus dilué.	☐	☐

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. **Faux.** À l'échelle microscopique, une solution est un mélange homogène[1] de deux ou plusieurs substances. Le composé majoritaire est appelé « solvant », le (ou les) composant(s) minoritaire(s) « soluté(s) ». La plupart des réactions chimiques se font en solution là où le mouvement des particules de solutés à travers le solvant facilite la mise en contact des réactifs.

2. **Vrai.** Une solution diluée est une solution qui contient moins de 1 % de soluté. Ce type de solution est généralement préconisé pour effectuer des réactions chimiques car les solutions diluées ont l'avantage de réduire au maximum les interactions entre molécules de soluté ; ce qui permet de travailler avec des concentrations molaires plutôt qu'avec des activités.

3. **Vrai.** Les solvants apolaires possèdent un moment dipolaire permanent quasi nul, soit parce que les liaisons ne sont pas polarisées, soit parce que l'orientation spatiale des liaisons polarisées fait que la somme vectorielle de leurs moments dipolaires respectifs donne un moment résultant nul (symétrie de la molécule). Les interactions entre molécules apolaires sont de nature dipôle instantané-dipôle induit[1]. Ce sont des interactions de London qui font partie des interactions de Van der Waals.

4. **Faux.** Lors de la fusion de la glace, seulement 15 % environ des ponts hydrogène présents sont rompus. Ces ruptures provoquent un effondrement de la structure lacunaire aérée de la glace. Les molécules d'eau s'infiltrent dans les lacunes restantes. Pour une même masse, le volume occupé est plus petit. En conséquence, la masse volumique augmente. À 4 ºC, la masse volumique de l'eau liquide est maximale (voir fiche 2).

5. **Faux.** La capacité calorifique molaire de l'eau est beaucoup plus élevée que celle des autres liquides. Les ponts hydrogène qui connectent les molécules entre elles à l'état liquide permettent d'augmenter les degrés de liberté de mouvement (vibrations des liaisons) dans l'agrégat. Une plus grande quantité de chaleur peut ainsi être dissipée.

La capacité calorifique molaire de l'eau est d'environ 75,3 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Elle est de 32,7 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ pour Na(*l*) et de 28,0 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ pour Hg(*l*). Elle est également beaucoup plus élevée que dans l'eau solide (37,7 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) et dans la vapeur d'eau (33,6 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

6. **Vrai.** La constante diélectrique de l'eau est une des plus élevées de tous les liquides. La constante diélectrique d'un liquide est définie comme le rapport entre le travail nécessaire à la séparation d'une certaine distance dans le vide de deux charges de signe opposé et le travail nécessaire pour séparer ces deux charges lorsqu'elles sont immergées dans un liquide. La constante diélectrique de l'eau vaut 78,5 à 25 ºC.

L'eau est caractérisée par un moment dipolaire qui, seul, ne permet pas d'expliquer pourquoi l'eau est un aussi bon solvant pour les composés ioniques. Rappelons que le moment dipolaire est une propriété de chaque molécule individuelle. Par contre, la constante diélectrique représente une propriété du liquide dans son ensemble. Elle prend en compte la présence d'agrégats dans l'eau liquide. Au sein de l'agrégat, les moments dipolaires individuels se coordonnent pour former un « macrodipôle ».

7. **Faux.** Si le composé est un électrolyte faible, il y a formation d'ions en solution aqueuse mais ceux-ci sont en équilibre avec la forme aqueuse moléculaire. Le pourcentage d'ions formés peut être faible : dans l'acide éthanoïque par exemple, il se forme ~ 1 %

Copyright © 2017 Dunod.

---

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

d'ions. Le reste du composé reste sous forme de molécules. Il n'y a pas d'ions formés si la substance est un non-électrolyte.

8. **Faux.** Parmi les solvants polaires, certains sont protiques, c'est-à-dire porteurs d'atomes d'hydrogène capables de former des ponts hydrogène, d'autres sont aprotiques. Le cyanure de méthyle ou acétonitrile (CH_3CN) est un solvant polaire aprotique : polaire car il existe une différence d'électronégativité importante entre l'atome d'azote et l'atome de carbone. Le moment dipolaire μ de cette molécule vaut 3,92 D. Aprotique, car les atomes d'hydrogène de la molécule sont impliqués dans des liaisons très peu polarisées. Ils ne sont, à aucun moment, porteurs d'une charge partielle positive (δ^+) susceptible d'être responsable de la formation de ponts hydrogène. Sa constante diélectrique (ε_r) est de 37,5 ; ce qui en fait un meilleur solvant que l'éthanol ($\varepsilon_r = 24{,}5$).

9. **Faux.** La mise en solution d'un composé ionique peut être endo- ou exothermique, cela dépend du sel. Les dissolutions de $KClO_4$, KI, NaCl, NH_4NO_3 solides sont endothermiques : de la chaleur doit être fournie pour dissoudre le cristal à température constante. Celles de $CaSO_4$, LiBr, NaOH, $CaCl_2$ solides sont exothermiques : la dissolution s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

10. **Vrai.** Les solutés ioniques sont toujours solvatés (hydratés si le milieu est aqueux) lorsqu'ils sont mis en solution. Le cation s'entoure de molécules d'eau qui présentent leur pôle négatif vers le cation. L'anion s'entoure, lui aussi, de molécules d'eau mais celles-ci s'orientent, cette fois, en dirigeant leur pôle positif vers l'ion. En conséquence, les ions se stabilisent et sont incapables de se recombiner. La solvatation concerne différents types d'interactions : ponts hydrogène (méthanol/eau), attractions ion - dipôle, (Na^+/eau), dipôle - dipôle (CH_3CN/eau) ou forces de London (méthane/cyclohexane). L'ion (ou la molécule) solvaté(e) est entouré(e) de molécules de solvant qui sont en interaction directe avec lui et qui sont orientées. Le nombre de molécules de solvant dans la sphère de solvatation est propre à chaque type de soluté.

11. **Faux.** Tous les nitrates sont solubles dans l'eau à 25 ºC. Par contre, tous les phosphates sont insolubles dans l'eau, à l'exception du phosphate d'ammonium et des phosphates de métaux alcalins à cette température (table 2 des tables de constantes).

12. **Vrai.** Les unités le plus fréquemment rencontrées pour décrire une solution sont la molalité, la molarité et la fraction molaire. Les définitions de ces trois grandeurs sont résumées ci-dessous :

$$\text{Fraction molaire } x_{\text{soluté}} = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{nombre de moles total de toutes les espèces en solution}}$$

$$\text{Molalité } \bar{m} = \frac{\text{nombre de moles de soluté (mol)}}{\text{masse de solvant (kg)}}$$

$$\text{Concentration molaire (ou molarité) } C = \frac{\text{nombre de moles de soluté (mol)}}{\text{volume de solution (L)}}$$

13. **Faux.** La molalité est une grandeur qui est indépendante de la température. Le nombre de moles de soluté est exprimé par rapport à une masse qui n'est pas sensible à la température. C'est la concentration molaire (ou molarité) qui dépend de la température car le volume y est sensible.

14. **Vrai.** La fraction molaire du soluté est définie comme :

$$x_{\text{soluté}} = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{nombre de moles de solvant} + \text{nombre de moles de soluté}}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La fraction molaire du solvant comme :

$$x_{\text{solvant}} = \frac{\text{nombre de moles de solvant}}{\text{nombre de moles de solvant } + \text{nombre de moles de soluté}}$$

Ces deux grandeurs sont complémentaires et leur somme est égale à 1.

15. **Vrai.** En solution saturée, à une température précisée, il y a toujours un équilibre dynamique qui s'installe entre le solide et la solution. Cela signifie qu'à l'échelle moléculaire, il y a passage de molécules de soluté solide vers la solution et passage de soluté aqueux vers le solide. L'équilibre est atteint lorsque ces deux phénomènes inverses ont des vitesses identiques.

16. **Vrai.** Pour définir la solubilité d'un sel, il faut préciser la température et la saturation doit être atteinte. La saturation est atteinte lorsqu'une partie du sel solide introduit dans la solution se dépose au fond du récipient. On dit qu'il sédimente. À ce moment, la concentration du sel dissous dans le liquide surnageant est appelée solubilité. La solubilité est différente pour chaque sel. Certains sont très solubles, d'autres très peu.

17. **Faux.** Il est vrai que la solubilité d'un sel augmente le plus souvent lorsque la température augmente. Cela signifie que le phénomène est endothermique et qu'il a besoin de chaleur pour se réaliser. Mais, il y a néanmoins des exceptions : certains sels, comme les carbonates par exemple, voient leur solubilité diminuer lorsque la température augmente (formation de calcaire au fond des récipients qui servent à faire bouillir de l'eau).

18. **Vrai.** Un composé insoluble est un composé dont la concentration en solution n'excède pas $1 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$. C'est généralement la limite admise. Au-delà de 0,1 $mol \cdot L^{-1}$, on considère le sel comme entièrement soluble et, entre ces deux valeurs extrêmes, on dit du sel qu'il est partiellement soluble.

19. **Vrai.** La loi de Raoult stipule que la pression de vapeur d'une solution diluée est directement proportionnelle à la fraction molaire du solvant. Si on mesure la pression de vapeur du solvant au-dessus d'une solution contenant un ou plusieurs solutés non volatils de concentrations variables, on observe que, plus la concentration en soluté *augmente*, plus la pression de vapeur du solvant *diminue*. Quantitativement, dans un volume donné, la proportion de molécules d'eau est plus petite. De plus, on sait que les solutés en solution sont solvatés, c'est-à-dire qu'ils se lient physiquement à plusieurs molécules d'eau. Ces dernières sont alors incapables de passer en phase vapeur. En solution diluée, on peut alors définir :

$$P_{\text{solution}} = P^{\circ}_{\text{solvant}} \cdot x_{\text{solvant}}$$

x_{solvant} est la fraction molaire du solvant dans la solution.

N.B. : Lorsque la concentration du soluté augmente, la fraction molaire du solvant diminue, donc la pression partielle du solvant diminue.

Remarque

Il n'y a pas de concentration fixe qui permet de distinguer une solution diluée et une solution concentrée. On admet cependant que, pour être considérée comme diluée, la concentration du soluté dans la solution ne doit pas excéder 0,100 $mol \cdot L^{-1}$.

20. **Vrai.** Une solution idéale est une solution qui obéit à la loi de Raoult. Il s'agit donc d'une solution diluée au sein de laquelle les interactions entre molécules de soluté et entre molécules de solvant sont comparables aux interactions qui s'établissent entre le soluté et le solvant.

Ainsi, dans un mélange méthane/cyclohexane, les interactions entre les molécules de soluté, entre les molécules de solvant et entre le soluté et le solvant sont des interactions de Van der Waals (type London dans tous les cas).

Copyright © 2017 Dunod.

21. **Faux.** Une solution non idéale est une solution qui n'obéit pas à la loi de Raoult. Cela signifie que les interactions entre les molécules de solvant et les molécules de soluté ne sont plus comparables à celles existant dans les deux composés purs (au sein des molécules de solvant et au sein des molécules de soluté). Si les interactions soluté/solvant sont plus favorables, le mélange se fait avec dégagement de chaleur, le phénomène est exothermique. Le mélange atteint un niveau d'énergie plus bas que dans les deux composés séparés. Les molécules de solvant seront retenues au sein de la solution, la pression de vapeur diminue et on obtient des déviations négatives par rapport à la loi de Raoult (*exemple* : chloroforme dans l'acétone, voir fiche 7). Dans le cas contraire, si les interactions dans le mélange sont moins favorables que dans les composés purs, il faut fournir de l'énergie au système pour former la solution, qui atteint un niveau d'énergie plus élevé. Les molécules de solvant s'échapperont plus facilement de la solution et la pression de vapeur sera plus élevée. Les déviations par rapport à la loi de Raoult seront positives comme dans le mélange CS_2/acétone, par exemple.

22. **Faux.** La loi de Henry exprime que la solubilité du gaz est proportionnelle à la pression partielle que ce gaz exerce au-dessus du liquide : $s_A = k_H \cdot P_A$

La pression partielle à l'équilibre d'un gaz A au-dessus d'une solution est directement proportionnelle à la solubilité du gaz (en $mol \cdot L^{-1}$) dans la solution et non à sa molalité.

La constante de Henry k_H dépend de la nature du gaz, du solvant et de la température.

23. **Faux.** Les propriétés colligatives sont des propriétés qui dépendent du nombre mais pas de la nature des particules de soluté dans la solution. Ainsi, le calcul de la « molalité colligative » d'une solution de $CaCl_2$ et de Na_2SO_4 se fera de la même façon. La concentration, exprimée en molalité, sera affectée d'un facteur de van't Hoff *i* égal à 3 puisqu'il y a formation de trois ions en solution dans les deux cas.

24. **Vrai.** L'abaissement de pression de vapeur d'une solution est directement proportionnel à la fraction molaire du soluté.

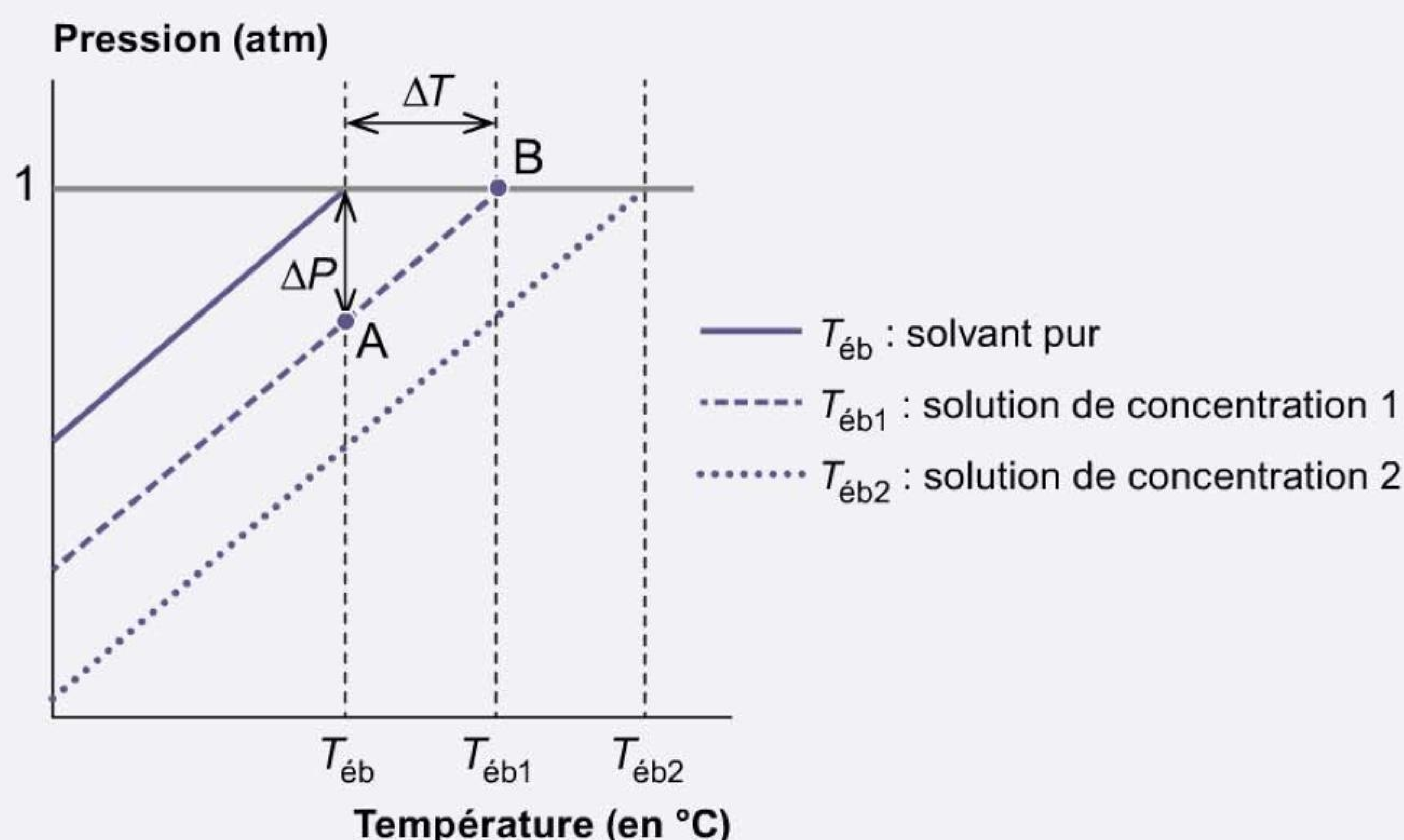
$$\Delta P = P^o_{solvant} - P_{solution}$$

$$\Delta P = P^o_{solvant} - P^o_{solvant} \cdot x_{solvant} = (1 - x_{solvant}) \cdot P^o_{solvant}$$

Comme $x_{soluté} + x_{solvant} = 1$

$$\Delta P = P^o_{solvant} \cdot x_{soluté}$$

25. **Vrai.** Comme la pression de vapeur d'une solution est toujours inférieure à celle du solvant pur, la température d'ébullition de la solution est plus élevée que celle du solvant pur.



Fiches

QCM

Vrai ou faux ?

Exercices

1. Les solutions

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

26. **Faux.** Des expériences montrent que, dans la relation cryoscopique, la constante de proportionnalité K_{cryos} ne dépend que de la nature du solvant et pas du tout de celle du soluté.

Cette constante K_{cryos} est appelée constante molale d'abaissement du point de congélation ou constante cryoscopique. Les valeurs de ces constantes pour différents solvants sont consignées dans la table 4 des tables de constantes.

27. **Vrai.** On peut se servir de la relation cryoscopique pour trouver la masse molaire d'une substance inconnue dissoute.

On dissout une quantité connue d'un soluté de masse moléculaire inconnue dans une quantité déterminée d'un liquide dont on connaît la constante d'abaissement du point de congélation. On mesure le point de congélation de la solution. On calcule l'abaissement du point de congélation et la molalité de la solution. À partir de la masse de soluté et de la molalité, on peut trouver la masse molaire de la substance inconnue.

$$\Delta T_{cong} = i \cdot K_{cryos} \cdot \bar{m}_{soluté} = i \cdot K_{cryos} \cdot \frac{n_{soluté}}{m_{solvant}}$$

$$\rightarrow \Delta T_{cong} = i \cdot K_{cryos} \cdot \frac{m_{soluté}}{M_{soluté} \cdot m_{solvant}}$$

28. **Vrai.** Pour les macromolécules, la détermination de la masse molaire se fait préférentiellement grâce à l'osmose plutôt qu'en faisant appel à la relation ébullioscopique.

Une macromolécule (prenons l'exemple d'une protéine) est sensible à la température et se dénature si on chauffe la solution. Il est donc exclu de faire appel à la mesure du point d'ébullition de la solution. Par osmose, à température ambiante, cela ne pose aucun problème puisque la macromolécule reste intacte. De plus, pour une même macromolécule, la mesure de la hauteur dans l'osmomètre se fera avec plus de précision que la variation de la température d'ébullition.

29. **Vrai.** Dans le phénomène d'osmose, l'eau passe toujours du milieu le plus dilué vers le milieu le plus concentré en soluté. En effet, c'est dans le milieu dilué qu'on trouve le plus grand nombre de molécules d'eau. Comme le système tend à équilibrer la concentration en eau de part et d'autre de la membrane semi-perméable, les molécules d'eau du milieu dilué traversent la membrane jusqu'à ce que les concentrations en eau soient égales dans les deux compartiments.

30. **Vrai.** Au cours de la dialyse, les ions passent toujours du milieu le plus concentré vers le milieu le plus dilué, pour les mêmes raisons que celles invoquées ci-dessus.

Pour atteindre l'équilibre en soluté de part et d'autre de la membrane semi-perméable, la concentration du milieu concentré doit diminuer et celle du milieu dilué doit augmenter. Le phénomène s'arrête lorsque les concentrations en soluté sont égales de part et d'autre de la membrane.

Copyright © 2017 Dunod.

Exercices

1. Identifiez les interactions soluté-solvant et indiquez si le soluté est soluble dans le solvant :
a) diiode – benzène (C_6H_6) ; b) aniline ($C_6H_5NH_2$) – dichlorométhane (CH_2Cl_2) ; c) diiode – eau ; d) chlorure de lithium – eau.

2. 100 mL d'une solution aqueuse contiennent 5,00 g de glucose ($C_6H_{12}O_6$) et 6,00 g de chlorure de sodium. La masse volumique de la solution est égale à 1,09 $g \cdot mL^{-1}$. Calculez :
a) la concentration molaire du glucose et du chlorure de sodium
b) l'osmolarité de la solution
c) la molalité en NaCl de la solution
d) la fraction molaire du chlorure de sodium

3. Sur l'étiquette des bouteilles de nitrate d'hydrogène trouvées au laboratoire, se trouvent indiqués le pourcentage en masse (65,0 %) et la densité (d = 1,40) d'HNO_3. Calculez :
a) la concentration molaire du nitrate d'hydrogène dans la solution
b) la fraction molaire du nitrate d'hydrogène dans la solution
c) la molalité du nitrate d'hydrogène dans la solution

4. Une solution aqueuse de K_3PO_4 à 5,00 % en masse a une masse volumique de 1,043 $g \cdot cm^{-3}$. Déterminez la molalité et la concentration molaire du phosphate de potassium dans la solution.

5. Les « bulles » des sodas proviennent du CO_2 gazeux dissous, lors de la fabrication, dans la solution aromatisée. Quelle est la masse de CO_2 qui doit être dissoute sous une pression partielle en CO_2 de 3,5 atm pour remplir une canette de 330 mL de soda à 20 °C ?
Donnée : la constante de Henry de CO_2 (k_H) est de $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot L^{-1} \cdot atm^{-1}$, à 20 °C.

6. À 37 °C, la pression de vapeur de 300 g d'eau est réduite de 0,062 atm à 0,058 atm suite à l'ajout de NaBr solide. Quelle est la masse de NaBr qui doit être ajoutée ?

7. Quelle est la pression de vapeur de l'eau au-dessus d'une solution aqueuse de glycérol ($C_3H_8O_3$) 3,30 $mol \cdot L^{-1}$ (masse volumique de la solution = 1,073 $g \cdot mL^{-1}$) à 22 °C ?

8. À 40 °C, les pressions de vapeur du CCl_4 pur et du cyclohexane purs valent respectivement 0,2807 atm et 0,2429 atm. Considérant la solution comme idéale, quelle est la pression de vapeur d'une solution ayant une fraction molaire en CCl_4 de 0,475 ?

9. Une solution de 65,0 g de benzène (C_6H_6) et de 50,0 g de toluène (C_7H_8) a une pression de vapeur totale de 0,9589 atm à 88 °C. Une autre solution contenant 50,0 g de benzène et 65,0 g de toluène a une pression de vapeur totale de 0,8609 atm à cette température. Quelles sont les pressions de vapeur du benzène pur et du toluène pur à 88 °C ?

10. Quelle devrait être la molalité du naphtalène ($C_{10}H_8$) dans du benzène afin de préparer une solution ayant le même point de congélation qu'une solution aqueuse de glucose à 0,45 $mol \cdot kg^{-1}$?

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

11. Quelle serait la masse molaire d'un composé inconnu (non-électrolyte), si la dissolution d'un échantillon de 1,36 g de ce composé dans 25,00 mL de benzène (masse volumique du benzène = 0,879 $g \cdot mL^{-1}$) fait chuter la température de congélation de la solution à 3,06 °C ?

12. Nous disposons de 10,0 g de sel de cuisine (NaCl) et de 10,0 g de chlorure de calcium. Expliquez les raisons pour lesquelles l'un serait plus efficace que l'autre pour retarder l'apparition du verglas.

13. La vanilline, composé principalement responsable de l'arôme de vanille, contient 63,15 % de C, 5,30 % de H et 31,55 % de O. Afin de fabriquer des glaçons aromatisés pour les enfants, on dissout un échantillon de 10,10 g de vanilline dans 500 mL d'eau. On trouve alors que la solution a un point de congélation de –0,247 °C. Quelle est la formule moléculaire de la vanilline ?

14. On veut comparer deux solutions :
(1) NaCl(*aq*) 0,10 $mol \cdot kg^{-1}$; (2) Acétone (CH_3COCH_3)(*aq*) 0,20 $mol \cdot kg^{-1}$
a) Quelle solution aurait la pression de vapeur totale la plus élevée ? Expliquez.
b) Quelle solution aurait le point de congélation le plus bas ? Expliquez.

15. Quelle masse d'éthylène glycol ($C_2H_6O_2$) doit être contenue dans 1 000 g de solution aqueuse pour abaisser le point de congélation à –10 °C ?

16. À une pression de 682 mmHg, l'eau pure bout à 97,0 °C. Quelle masse de NaCl(*s*) faut-il ajouter à un récipient rempli de 2,50 L d'eau bouillante pour amener le point d'ébullition à 100,0 °C ?

17. Un glucide (sucre) non dissociable contient 40,0 % de C, 6,7 % de H et 53,3 % de O. Une solution contenant 11,7 g de sucre dans 325,0 g d'éthanol a une température d'ébullition de 78,74 °C. Quelle est la formule moléculaire du sucre ?

18. Parmi les deux solutions aqueuses suivantes, déterminez celle qui a le plus haut point d'ébullition et celle qui a le plus bas point de congélation.
a) Une solution aqueuse 0,10 $mol \cdot kg^{-1}$ en NaCl et 0,30 $mol \cdot kg^{-1}$ en glucose ($C_6H_{12}O_6$)
b) Une solution aqueuse 0,20 $mol \cdot kg^{-1}$ en $CaCl_2$

19. Quelle serait la température de congélation d'une solution benzénique qui bout à 82,0 °C ?

20. 2,00 g d'un mélange de chlorure de sodium et de saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ont été dissous dans 500 mL d'eau. On a alors observé une température normale de congélation de la solution de –0,101 °C. Quel est le pourcentage en masse de chacun des constituants dans le mélange ?

21. a) Quelle est la masse molaire de la sérum albumine, une protéine du plasma sanguin humain, sachant qu'une solution aqueuse de 50,0 mL qui contient 1,08 g de protéine développe une pression osmotique de 5,85 mmHg à 25 °C ?
b) Quelle masse de chlorure de lithium devrait être dissoute dans 20,0 mL d'eau pour que la solution formée développe la même pression osmotique que la solution de sérum albumine ?

22. L'œstrone est une hormone secrétée par les ovaires afin de déclencher la prolifération de la muqueuse de l'utérus avant l'ovulation. L'analyse par combustion d'un échantillon pesant 2,00 g d'œstrone produit 5,86 g de CO_2 et 1,47 g de H_2O. De plus, si 5,0 g d'œstrone sont dissous dans 200 mL d'eau, la solution ainsi obtenue a une pression osmotique de 2,26 atm à 25 °C.
Déterminez la formule moléculaire de l'œstrone.

Copyright © 2017 Dunod.

23. Une substance A de formule brute $C_{10}H_{18}O_9$ se polymérise en un produit B. 1,00 g de produit B est dissous dans 0,100 L d'eau et introduit dans un osmomètre à 27 °C. L'osmomètre est placé dans de l'eau pure et, à l'équilibre, une dénivellation de 10,0 cm dans le tube manométrique est observée.

Supposez que la masse volumique de cette solution est de $1{,}0\ g \cdot cm^{-3}$ et que celle du mercure est de $13{,}6\ g \cdot cm^{-3}$.
a) Calculez la masse molaire de B et le nombre de monomères qui forment le polymère.
b) Quel est le point de congélation de la solution ?

24. L'acide acétique CH_3COOH est un liquide dont la température d'ébullition normale est de 117,9 °C. C'est également un acide faible qui, en phase aqueuse, se dissocie pour former des ions H^+ et des ions acétates CH_3COO^-. Dans une solution aqueuse $0{,}15\ mol \cdot L^{-1}$ d'acide acétique, la concentration en ions H^+ libérés est de $1{,}6 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$.
Quelle est la température d'ébullition normale de la solution aqueuse d'acide acétique ? On considère que la masse volumique de la solution est identique à celle de l'eau.

25. a) Quelle est la pression de vapeur de l'eau au-dessus d'une solution aqueuse d'urée, $CO(NH_2)_2$ (soluté non volatil) à $1{,}00\ mol \cdot kg^{-1}$ à 25 °C ?
b) Quelle masse de chlorure de sodium faut-il dissoudre pour pouvoir préparer à 25 °C, 600 mL d'une solution isotonique à celle de l'urée décrite au point a) ? La masse volumique de la solution est identique à celle de l'eau.
c) Quelle serait la concentration de cette solution en $mEq \cdot L^{-1}$?

Retrouvez des exercices supplémentaires sur la page associée à l'ouvrage sur le site dunod.com.



Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1.



Conseil méthodologique

Afin de discuter des interactions, commencez toujours par déterminer si la molécule est polaire ou non.

Afin d'identifier les interactions soluté-solvant, il faut tout d'abord déterminer la polarité de la molécule de soluté et de solvant. Ensuite, les interactions peuvent être déduites.

a) Le diiode (I_2) et le benzène (C_6H_6) sont des molécules non polaires. Les interactions soluté-solvant seront de type dipôle instantané - dipôle induit (interactions dites de London). Comme les interactions entre molécules de soluté et les interactions entre molécules de solvant sont identiques à celles que peut faire le soluté avec le solvant, le soluté est soluble dans le solvant.

b) L'aniline ($C_6H_5NH_2$) est une molécule polaire à cause de la fonction amine (NH_2). Le dichlorométhane (CH_2Cl_2) est également une molécule polaire. Les interactions soluté-solvant seront de type Van der Waals (dites de Keesom, Debye et London). Comme pour le point a), le soluté est soluble dans le solvant.

c) Le diiode (I_2) est une molécule non polaire, alors que l'eau est une molécule polaire. Les molécules de diiode ne font que des interactions de London (d_{inst}-d_i), alors que les molécules d'eau peuvent faire entre elles des interactions de type Van der Waals ainsi que des ponts hydrogène.

Par conséquent, le diiode devrait être insoluble dans l'eau. Cependant, si $I_2(s)$ est très peu soluble dans l'eau, cette molécule devient très soluble dans des solutions aqueuses contenant des ions iodure. Cette augmentation de la solubilité du diiode est due à la formation d'un ion complexe I_3^- selon : $I_2(s) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$ (voir chapitre 4).

d) Le chlorure de lithium (LiCl) est un composé ionique ($\Delta\chi = 3{,}15 - 1{,}00 = 2{,}15$). Il est soluble dans l'eau (voir table 2 des tables de constantes) et va se dissocier en ions dans la phase aqueuse polaire. Les interactions soluté-solvant seront de type ions-dipôles.

2. Tout d'abord, calculons, pour les deux solutés, la quantité de matière (n) en solution :

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{5{,}00 \text{ g}}{180{,}18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2{,}78 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} = \frac{6{,}00 \text{ g}}{58{,}44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}103 \text{ mol}$$

a) Les concentrations molaires valent :

$$C_{C_6H_{12}O_6} = \frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{V_{solution}} = \frac{2{,}78 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0{,}100 \text{ L}} = 0{,}278 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{V_{solution}} = \frac{0{,}103 \text{ mol}}{0{,}100 \text{ L}} = 1{,}03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) L'osmolarité est la concentration totale en particules dissoutes : $i \cdot C$

Le glucose ne se dissocie pas en solution ($i = 1$) alors que NaCl se dissocie en deux ions, Na^+ et Cl^- ($i = 2$).

$$\rightarrow \text{osmolarité} = i \cdot C_{C_6H_{12}O_6} + i \cdot C_{NaCl} = 1 \times 0{,}278 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 2 \times 1{,}03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2{,}34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Copyright © 2017 Dunod.

c) Pour calculer la molalité, trouvons d'abord la masse de solvant.



Conseil méthodologique

Voir QCM 5.

Grâce à la masse volumique, la masse de solution est calculée selon : $\left(\frac{m}{V}\right)_{solution} = \frac{m_{solution}}{V_{solution}}$

$$\rightarrow m_{solution} = \left(\frac{m}{V}\right)_{solution} \cdot V_{solution} = 1{,}09 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 100 \text{ mL} = 109 \text{ g}$$

La masse de solvant (eau) est donc de :

$$m_{H_2O} = m_{solution} - m_{C_6H_{12}O_6} - m_{NaCl} = 109 \text{ g} - 5{,}00 \text{ g} - 6{,}00 \text{ g} = 98{,}0 \text{ g}$$

La molalité en NaCl vaut :

$$\bar{m}_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{m_{H_2O}} = \frac{0{,}103 \text{ mol}}{98{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 1{,}05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

d) Tout d'abord, la quantité de matière de solvant doit être calculée :

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{98{,}00 \text{ g}}{18{,}02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5{,}44 \text{ mol}$$

La fraction molaire de NaCl est égale à :

$$x_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{n_{H_2O} + n_{NaCl} + n_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{0{,}103 \text{ mol}}{5{,}44 \text{ mol} + 0{,}103 \text{ mol} + 2{,}78 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} = 0{,}0185$$

3. a) La concentration de la solution d'HNO_3 est donnée indirectement grâce à la densité (d = 1,40) et au pourcentage massique (65,0 %) de la solution.

La densité peut être traduite comme suit :

La masse de 1,0 mL de solution vaut 1,40 g.

Donc, la masse de 1 L de solution vaut 1 400 g.

Le pourcentage en masse peut être traduit comme suit :

100,0 g de solution contiennent 65,0 g de HNO_3.

1 400 g (soit 1 L) de solution contiennent 910 g de HNO_3.

Il y a donc 910 g d'HNO_3 dans 1 L de solution (= concentration massique de la solution). Pour trouver la concentration molaire (ou molarité) en HNO_3, il faut convertir cette masse en quantité de matière :

$$C_{HNO_3} = \frac{\text{Concentration massique}}{M_{HNO_3}} = \frac{910 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{63{,}02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 14{,}44 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Autre méthode :

Disposant de la densité (donc de la masse volumique, 1,40 g·mL^{-1}) et du pourcentage massique (65,0 %) de la solution, on peut trouver la concentration molaire de HNO_3 *via* :

$C_{HNO_3} = \left(\frac{m}{V}\right)_{solution} \cdot \frac{w_{HNO_3}}{M_{HNO_3}}$ (voir fiche 5)



Conseil méthodologique

Voir QCM 5.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$C_{HNO_3} = 1400\ g \cdot L^{-1} \times \frac{0,65}{63,02\ g \cdot mol^{-1}} = 14,44\ mol \cdot L^{-1}$$

En résumé, 1 L de cette solution pèse 1 400 g et contient 14,44 mol (ou 910 g) de HNO_3.

b) Le solvant (à savoir l'eau) a une masse de : 1 400 g – 910 g = 490 g

La fraction molaire d'HNO_3 vaut :

$$x_{HNO_3} = \frac{n_{HNO_3}}{n_{eau} + n_{HNO_3}} = \frac{n_{HNO_3}}{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + n_{HNO_3}} = \frac{14,44\ mol}{\frac{490\ g}{18,02\ g \cdot mol^{-1}} + 14,44\ mol} = 0,347$$

c) La molalité de HNO_3 vaut :

$$\bar{m}_{HNO_3} = \frac{n_{HNO_3}}{m_{eau}} = \frac{14,44\ mol}{490 \cdot 10^{-3}\ kg} = 29,47\ mol \cdot kg^{-1}$$

4. La concentration de la solution de K_3PO_4 est donnée indirectement grâce à la masse volumique ($1,043\ g \cdot mL^{-1}$) et au pourcentage massique (5,00 %) de la solution.

La masse volumique peut être traduite comme suit :
La masse de 1,0 mL de solution vaut 1,043 g.
Donc, la masse de 1 L de solution vaut 1 043 g.

Le pourcentage en masse peut être traduit comme suit :
100,0 g de solution contiennent 5,00 g de K_3PO_4.
1 043 g (soit 1 L) de solution contiennent 52,15 g de K_3PO_4.

Il y a donc 52,15 g de K_3PO_4 dans 1 L de solution (= concentration massique de la solution).

Pour trouver la concentration molaire (ou molarité) en K_3PO_4, il faut convertir la masse de phosphate de potassium en quantité de matière :

$$C_{K_3PO_4} = \frac{\text{Concentration massique}}{M_{K_3PO_4}} = \frac{52,15\ g \cdot L^{-1}}{212,27\ g \cdot mol^{-1}} = 0,246\ mol \cdot L^{-1}$$

En résumé, 1 L de cette solution pèse 1 043 g et contient 0,246 mol (ou 52,15 g) de K_3PO_4.
Le solvant (à savoir l'eau) a une masse de : 1 043 g – 52,15 g = 990,85 g
La molalité en K_3PO_4 vaut :

$$\bar{m}_{K_3PO_4} = \frac{n_{K_3PO_4}}{m_{H_2O}} = \frac{0,246\ mol}{990,85 \cdot 10^{-3}\ kg} = 0,248\ mol \cdot kg^{-1}$$

5. Selon la loi de Henry :

$$s_{CO_2} = k_H \cdot p_{CO_2} = 2,3 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1} \cdot atm^{-1} \times 3,5\ atm$$

$$\rightarrow s_{CO_2} = 8,05 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1} = C_{CO_2}$$

$$\rightarrow n_{CO_2} = C_{CO_2} \cdot V_{solution} = 8,05 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1} \times 0,33\ L = 2,66 \cdot 10^{-2}\ mol$$

$$\rightarrow m_{CO_2} = n_{CO_2} \cdot M_{CO_2} = 2,66 \cdot 10^{-2}\ mol \times 44,01\ g \cdot mol^{-1} = 1,170\ g$$

6. La solution constituée d'un soluté solide non volatil (NaBr) en solution dans l'eau aura une pression de vapeur ($P_{solution} = 0,058$ atm) inférieure à celle du solvant pur ($P^o_{solvant} = 0,062$ atm). Tout d'abord, calculons la quantité de matière (*n*) du solvant (eau) :

$$n_{eau} = \frac{m_{eau}}{M_{eau}} = \frac{300\ g}{18,02\ g \cdot mol^{-1}} = 16,65\ mol$$

Copyright © 2017 Dunod.



Conseil méthodologique

Voir QCM 11.

Première méthode : loi de Raoult

$P_{solution} = x_{solvant} \cdot P^o_{solvant}$

$$P_{solution} = \frac{n_{solvant}}{n_{solvant} + n_{soluté}} \cdot P^0_{solvant}$$

$$0{,}058 \text{ atm} = \frac{16{,}65 \text{ mol}}{16{,}65 \text{ mol} + n_{soluté}} \times 0{,}062 \text{ atm}$$

$$\rightarrow \; 0{,}058\, n_{soluté} + 0{,}966 \text{ mol} = 1{,}032 \text{ mol} \; \rightarrow n_{soluté} = 1{,}15 \text{ mol}$$

Deuxième méthode : relation tonométrique

$\Delta P = P^o_{solvant} - P_{solution}$

$\Delta P = x_{soluté} \cdot P^o_{solvant}$

$$P^0_{solvant} - P_{solution} = \frac{n_{soluté}}{n_{solvant} + n_{soluté}} \cdot P^0_{solvant}$$

$$(0{,}062 - 0{,}058) \text{ atm} = 0{,}004 \text{ atm} = \frac{n_{soluté}}{16{,}65 \text{ mol} + n_{soluté}} \times 0{,}062 \text{ atm}$$

$$\rightarrow \; 0{,}004\, n_{soluté} + 0{,}067 \text{ mol} = 0{,}062\, n_{soluté} \rightarrow n_{soluté} = 1{,}15 \text{ mol}$$

La masse de NaBr qu'on doit ajouter est de :

$$m_{NaBr} = n_{NaBr} \cdot M_{NaBr} = 1{,}15 \text{ mol} \times 102{,}89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 118{,}32 \text{ g}$$

7. Pour calculer la pression de vapeur de la solution, nous avons besoin des quantités de matière (n) du solvant et du soluté pour calculer la fraction molaire ($P_{solution} = x_{solvant} \cdot P^o_{solvant}$). Or, 1 L de solution contient 3,30 mol de glycérol ($C_3H_8O_3$).

Grâce à la masse volumique, la masse de solution est calculée :

$$\left(\frac{m}{V}\right)_{solution} = \frac{m_{solution}}{V_{solution}}$$

$$\rightarrow m_{solution} = \left(\frac{m}{V}\right)_{solution} \cdot V_{solution} = 1{,}073 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 1000 \text{ mL} = 1073 \text{ g}$$

3,30 mol de glycérol correspondent à :

$$n_{C_3H_8O_3} = \frac{m_{C_3H_8O_3}}{M_{C_3H_8O_3}} \rightarrow m_{C_3H_8O_3} = n_{C_3H_8O_3} \cdot M_{C_3H_8O_3} = 3{,}30 \text{ mol} \times 92{,}11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 304{,}0 \text{ g}$$

La masse de solvant (eau) est donc de :

$$m_{H_2O} = m_{solution} - m_{C_3H_8O_3} = 1073 \text{ g} - 304{,}0 \text{ g} = 769{,}0 \text{ g}$$

$$\rightarrow n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{769{,}0 \text{ g}}{18{,}02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 42{,}67 \text{ mol}$$

La pression de vapeur du solvant (eau) à 22 ºC est consignée dans la table 3 des tables de constantes : $P^o_{solvant} = 19{,}8$ mmHg.

La pression de vapeur de la solution vaut : $P_{solution} = \frac{n_{solvant}}{n_{solvant} + n_{soluté}} \cdot P^0_{solvant}$

$$P_{solution} = \frac{42{,}67 \text{ mol}}{42{,}67 \text{ mol} + 3{,}30 \text{ mol}} \times 19{,}8 \text{ mmHg} = 18{,}4 \text{ mmHg}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

8. Selon la loi de Raoult : $P_{\text{solution}} = x_{\text{solvant}} \cdot P^{o}_{\text{solvant}}$

Dans ce cas-ci, CCl_4 et le cyclohexane (C_6H_{12}) peuvent passer en phase vapeur :

$$P_{\text{solution}} = x_{CCl_4} \cdot P^0_{CCl_4} + x_{C_6H_{12}} \cdot P^0_{C_6H_{12}}$$

La fraction molaire en CCl_4 étant de 0,475, celle en C_6H_{12} est de (1,000 – 0,475 =) 0,525.

$$\rightarrow P_{\text{solution}} = 0,475 \times 0,2807 \text{ atm} + 0,525 \times 0,2429 \text{ atm} = 0,2609 \text{ atm}$$

9. Pour chaque solution, calculons les quantités de matières des deux solutés et leurs fractions molaires :

Solution 1

$$n_{C_6H_6} = \frac{m_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}} = \frac{65,0 \text{ g}}{78,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,832 \text{ mol}$$

$$n_{C_7H_8} = \frac{m_{C_7H_8}}{M_{C_7H_8}} = \frac{50,0 \text{ g}}{92,15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,542 \text{ mol}$$

$$x_{C_6H_6} = \frac{n_{C_6H_6}}{n_{C_6H_6} + n_{C_7H_8}}$$

$$\rightarrow x_{C_6H_6} = \frac{0,832 \text{ mol}}{0,832 \text{ mol} + 0,542 \text{ mol}} = 0,605$$

$$\rightarrow x_{C_7H_8} = 1 - x_{C_6H_6} = 0,395$$

Solution 2

$$n_{C_6H_6} = \frac{m_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}} = \frac{50,0 \text{ g}}{78,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,640 \text{ mol}$$

$$n_{C_7H_8} = \frac{m_{C_7H_8}}{M_{C_7H_8}} = \frac{65,0 \text{ g}}{92,15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,705 \text{ mol}$$

$$x_{C_6H_6} = \frac{n_{C_6H_6}}{n_{C_6H_6} + n_{C_7H_8}}$$

$$\rightarrow x_{C_6H_6} = \frac{0,640 \text{ mol}}{0,640 \text{ mol} + 0,705 \text{ mol}} = 0,476$$

$$\rightarrow x_{C_7H_8} = 1 - x_{C_6H_6} = 0,524$$

Selon la loi de Raoult : $P_{\text{solution}} = x_{\text{solvant}} \cdot P^{o}_{\text{solvant}}$

Dans ce cas-ci, les deux substances (benzène et toluène) peuvent passer en phase vapeur :

$$P_{\text{solution}} = x_{C_6H_6} \cdot P^0_{C_6H_6} + x_{C_7H_8} \cdot P^0_{C_7H_8}$$

Pour les deux solutions, nous avons :

$$\text{solution 1 : } P_{\text{solution}} = 0,9589 \text{ atm} = 0,605 \times P^0_{C_6H_6} + 0,395 \times P^0_{C_7H_8}$$

$$\text{solution 2 : } P_{\text{solution}} = 0,8609 \text{ atm} = 0,476 \times P^0_{C_6H_6} + 0,524 \times P^0_{C_7H_8}$$

Nous avons donc deux équations à deux inconnues. Dans la première équation, on isole $P^0_{C_6H_6}$:
$P^0_{C_6H_6} = 1,585 - 0,653 \times P^0_{C_7H_8}$ et on le remplace dans la deuxième équation :

$$0,8609 \text{ atm} = 0,476 \times \left(1,585 - 0,653 \times P^0_{C_7H_8}\right) + 0,524 \times P^0_{C_7H_8}$$

$$\rightarrow P^0_{C_7H_8} = 0,502 \text{ atm} \text{ et } P^0_{C_6H_6} = 1,257 \text{ atm}$$

Copyright © 2017 Dunod.

10. Le glucose est un composé non-électrolyte → $i = 1$.
La constante cryoscopique de l'eau est consignée dans la table 4 des tables de constantes.
L'abaissement de la température de congélation de la solution aqueuse vaut :

$$\Delta T_{cong} = i \cdot \bar{m}_{glucose} \cdot K_{cryos} = 1 \times 0{,}45\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1{,}86\ °\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}837\ °\text{C}$$

La température de congélation de la solution aqueuse est égale à :

$$\left(T_{cong}\right)_{solution} = \left(T_{cong}\right)_{solvant} - \Delta T_{cong} = 0\ °\text{C} - 0{,}837\ °\text{C} = -0{,}837\ °\text{C}$$

Par conséquent, l'abaissement de la température de congélation de la solution de benzène vaut :

$$\Delta T_{cong} = \left(T_{cong}\right)_{solvant} - \left(T_{cong}\right)_{solution} = 5{,}5\ °\text{C} - \left(-0{,}837\ °\text{C}\right) = 6{,}337\ °\text{C}$$

La constante cryoscopique du benzène est consignée dans la table 4 des tables de constantes.
Sachant que le naphtalène est également un composé non-électrolyte (→ $i = 1$), la molalité nécessaire pour avoir le même point de congélation que la solution aqueuse vaut :

$$\Delta T_{cong} = i \cdot \bar{m}_{naphtalène} \cdot K_{cryos}$$

$$\rightarrow \bar{m}_{naphtalène} = \frac{\Delta T_{cong}}{i \cdot K_{cryos}} = \frac{6{,}337\ °\text{C}}{1 \times 5{,}12\ °\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}238\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

11. Grâce à la masse volumique du benzène, calculons la masse du benzène :

$$\left(\frac{m}{V}\right)_{benzène} = \frac{m_{benzène}}{V_{benzène}} \rightarrow m_{benzène} = \left(\frac{m}{V}\right)_{benzène} \cdot V_{benzène}$$

$$m_{benzène} = 0{,}879\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 25{,}00\ \text{mL} = 22{,}0\ \text{g}$$

L'abaissement de la température de congélation de la solution vaut :

$$\Delta T_{cong} = \left(T_{cong}\right)_{solvant} - \left(T_{cong}\right)_{solution} = 5{,}5\ °\text{C} - 3{,}06\ °\text{C} = 2{,}44\ °\text{C}$$

Le composé inconnu est non-électrolyte (→ $i = 1$) et la constante cryoscopique du benzène est consignée dans la table 4 des tables de constantes :

$$\Delta T_{cong} = i \cdot K_{cryos} \cdot \bar{m}_{composé} = i \cdot K_{cryos} \cdot \frac{n_{composé}}{m_{benzène}} = i \cdot K_{cryos} \cdot \frac{m_{composé}}{M_{composé} \cdot m_{benzène}}$$

$$M_{composé} = i \cdot K_{cryos} \cdot \frac{m_{composé}}{\Delta T_{cong} \cdot m_{benzène}}$$

$$\rightarrow M_{composé} = 1 \times 5{,}12\ °\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{1{,}36\ \text{g}}{2{,}44\ °\text{C} \times 22{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{kg}}$$

$$\rightarrow M_{composé} = 129{,}72\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. Le sel le plus efficace amènera la température de congélation à la valeur la plus basse possible (→ ΔT_{cong} le plus grand possible). Cet abaissement va dépendre de la quantité de sel dissous ($\bar{m}_{sel}$) et du nombre de particules en solution (i).

NaCl(*s*)

$$n_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} = \frac{10{,}0\ \text{g}}{58{,}44\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}171\ \text{mol}$$

NaCl se dissocie en 2 ions (Na^+ et Cl^-) lorsqu'il est mis en solution (→ $i = 2$).

CaCl$_2$(*s*)

$$n_{CaCl_2} = \frac{m_{CaCl_2}}{M_{CaCl_2}} = \frac{10{,}0\ \text{g}}{110{,}98\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}0901\ \text{mol}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$CaCl_2$ se dissocie en 3 ions (Ca^{2+} et 2 Cl^-) lorsqu'il est mis en solution ($\rightarrow i = 3$).

La constante cryoscopique de l'eau est consignée dans la table 4 des tables de constantes.

Comme $\Delta T_{cong} = i \cdot \bar{m}_{soluté} \cdot K_{cryos}$, pour 1 kg de solvant (eau) :

$$\left(\Delta T_{cong}\right)_{NaCl} = 2 \times 0{,}171 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1{,}86 \text{ °C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}636 \text{ °C}$$

$$\left(\Delta T_{cong}\right)_{CaCl_2} = 3 \times 0{,}0901 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1{,}86 \text{ °C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}503 \text{ °C}$$

Pour une même quantité de sel, NaCl sera donc plus efficace que $CaCl_2$ pour retarder l'apparition du verglas. En effet, la température de la solution « NaCl + eau » pourra descendre plus bas que celle de la solution « $CaCl_2$ + eau » avant de se transformer en glace (verglas).

13. Les pourcentages massiques des différents atomes composant la vanilline permettent de déterminer la formule brute de cette molécule : dans 100 g de composé $C_xH_yO_z$, il y a 63,15 g de C, 5,30 g de H et 31,55 g de O. Convertissons ces masses en quantité de matière (en mol) :

$$n_C = \frac{m_C}{M_C} = \frac{63{,}15 \text{ g}}{12{,}01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5{,}26 \text{ mol}$$

$$n_H = \frac{m_H}{M_H} = \frac{5{,}30 \text{ g}}{1{,}01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5{,}25 \text{ mol}$$

$$n_O = \frac{m_O}{M_O} = \frac{31{,}55 \text{ g}}{16{,}00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}97 \text{ mol}$$

La proportion entre les différents atomes[1] est donc la suivante : 1 atome de O et 2,67 atomes de C pour 2,66 atomes de H. Afin d'avoir des indices entiers dans la formule, multiplions chaque quantité d'atomes par 3 et la formule brute sera la suivante : $(C_8H_8O_3)_n$.

Pour déterminer la formule moléculaire de la vanilline, nous devons calculer la masse molaire de cette dernière grâce à la température de congélation de la solution. La température de congélation du solvant pur (eau) et sa constante cryoscopique sont consignées dans la table 4 des tables de constantes :

$T_{cong} = 0$ °C et $K_{cryos} = 1{,}86$ °C · kg · mol^{-1}

$$\Delta T_{cong} = 0 \text{ °C} - \left(-0{,}247 \text{ °C}\right) = 0{,}247 \text{ °C}$$

Or, $\Delta T_{cong} = i \cdot K_{cryos} \cdot \bar{m}_{vanilline} = i \cdot K_{cryos} \cdot \dfrac{n_{vanilline}}{m_{eau}} = i \cdot K_{cryos} \cdot \dfrac{m_{vanilline}}{M_{vanilline} \cdot m_{eau}}$

La vanilline est un soluté non dissociable $\rightarrow i = 1$.

Comme le volume de solvant (eau) est de 500 mL, la masse d'eau est de 500 g.

$$M_{vanilline} = i \cdot K_{cryos} \cdot \frac{m_{vanilline}}{\Delta T_{cong} \cdot m_{eau}}$$

$$M_{vanilline} = 1 \times 1{,}86 \text{ °C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{10{,}10 \text{ g}}{0{,}247 \text{ °C} \times 500{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}$$

$\rightarrow M_{vanilline} = 152{,}11$ g · mol^{-1}

Regroupons maintenant la masse molaire et la formule brute de la vanilline afin d'en retirer la formule moléculaire :

$$M_{vanilline} = n \cdot M_{C_8H_8O_3} = n \cdot \left(8 \cdot M_C + 8 \cdot M_H + 3 \cdot M_O\right)$$

$$152{,}11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = n \times \left(8 \times 12{,}01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 8 \times 1{,}01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \times 16{,}00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}\right)$$

$\rightarrow n = 1 \rightarrow$ formule moléculaire de la vanilline est : $C_8H_8O_3$.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.

14. a) Les deux solutions sont composées du même solvant (eau). La solution (1) contient un soluté non volatil (NaCl) alors que la solution (2) contient un soluté volatil (acétone). En effet, l'acétone peut passer facilement en phase vapeur (voir table 4 des tables de constantes). La pression de vapeur au-dessus de la solution (2) sera donc plus élevée que celle de la solution (1), puisque le solvant et le soluté passent en phase vapeur.

b) Afin de comparer le point de congélation des deux solutions, utilisons l'équation :

$$\Delta T_{cong} = i \cdot K_{cryos} \cdot \bar{m}_{soluté}$$

Comme le solvant est identique dans les deux solutions, la constante cryoscopique sera la même. La différence entre les deux solutions va donc reposer sur le produit $i \cdot \bar{m}_{soluté}$.
Pour la solution (1), NaCl se dissocie en 2 ions (Na^+ et Cl^-) lorsqu'il est mis en solution → $i = 2$

$$i \cdot \bar{m}_{NaCl} = 2 \times 0{,}10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Pour la solution (2), l'acétone ne se dissocie pas lorsqu'il est mis en solution → $i = 1$

$$i \cdot \bar{m}_{acétone} = 1 \times 0{,}20 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Le produit $i \cdot \bar{m}_{soluté}$ étant le même pour les deux solutions, celles-ci auront le même point de congélation (car même ΔT_{cong}).

15. Utilisons l'abaissement de la température de congélation :

$$\Delta T_{cong} = i \cdot K_{cryos} \cdot \bar{m}_{C_2H_6O_2} = i \cdot K_{cryos} \cdot \frac{n_{C_2H_6O_2}}{m_{eau}} = i \cdot K_{cryos} \cdot \frac{m_{C_2H_6O_2}}{M_{C_2H_6O_2} \cdot m_{eau}}$$

La constante cryoscopique de l'eau est consignée dans la table 4 des tables de constantes et $C_2H_6O_2$ est un composé non-électrolyte ($i = 1$).

$$\text{Or } \Delta T_{cong} = \left(T_{cong}\right)_{solvant} - \left(T_{cong}\right)_{solution} = 0\ °C - \left(-10\ °C\right) = 10\ °C$$

$$\rightarrow m_{C_2H_6O_2} = \frac{\Delta T_{cong} \cdot M_{C_2H_6O_2} \cdot m_{eau}}{i \cdot K_{cryos}} = \frac{10\ °C \times 62{,}08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ kg}}{1 \times 1{,}86\ °C \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 333{,}8 \text{ g}$$

16. L'élévation de la température d'ébullition est de (100,0 ºC – 97,0 ºC =) 3,0 ºC.
La constante ébullioscopique de l'eau est consignée dans la table 4 des tables de constantes.

$$\Delta T_{éb} = i \cdot K_{éb} \cdot \bar{m}_{NaCl} = i \cdot K_{éb} \cdot \frac{n_{NaCl}}{m_{eau}} = i \cdot K_{éb} \cdot \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl} \cdot m_{eau}}$$

Pour 2,5 L d'H_2O :

$$m_{NaCl} = \frac{\Delta T_{éb} \cdot M_{NaCl} \cdot m_{eau}}{i \cdot K_{éb}} = \frac{3{,}0\ °C \times 58{,}44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2{,}50 \text{ kg}}{2 \times 0{,}51\ °C \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 429{,}70 \text{ g}$$

17. Les pourcentages massiques des différents atomes composant le glucide (sucre) permettent de déterminer la formule brute de ce dernier. Commençons par considérer 100,0 g de ce sucre, soit : 40,0 g de C, 6,7 g de H et 53,3 g de O. Convertissons ces masses en quantité de matière (en mol) :

$$n_C = \frac{m_C}{M_C} = \frac{40{,}0 \text{ g}}{12{,}01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3{,}33 \text{ mol}$$

$$n_H = \frac{m_H}{M_H} = \frac{6{,}7 \text{ g}}{1{,}01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6{,}63 \text{ mol}$$

$$n_O = \frac{m_O}{M_O} = \frac{53{,}3 \text{ g}}{16{,}00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3{,}33 \text{ mol}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La proportion entre les différents atomes[1] est donc la suivante : 1 atome de C et 1 atome de O pour 2 atomes de H. Soit la formule brute suivante : $(CH_2O)_n$.

Pour déterminer la formule moléculaire du sucre considéré dans l'énoncé, nous devons calculer la masse molaire du sucre grâce à l'augmentation de la température d'ébullition de la solution. La température d'ébullition du solvant pur (l'éthanol) et sa constante ébullioscopique sont consignées dans la table 4 des tables de constantes.

$$\Delta T_{\text{éb}} = 78{,}74\ °\text{C} - 78{,}50\ °\text{C} = 0{,}24\ °\text{C}$$

Or, $\Delta T_{\text{éb}} = i \cdot K_{\text{éb}} \cdot \bar{m}_{\text{sucre}} = i \cdot K_{\text{éb}} \cdot \dfrac{n_{\text{sucre}}}{m_{\text{éthanol}}} = i \cdot K_{\text{éb}} \cdot \dfrac{m_{\text{sucre}}}{M_{\text{sucre}} \cdot m_{\text{éthanol}}}$

Le sucre est non dissociable $\rightarrow i = 1$

$$M_{\text{sucre}} = i \cdot K_{\text{éb}} \cdot \frac{m_{\text{sucre}}}{\Delta T_{\text{éb}} \cdot m_{\text{éthanol}}} = 1 \times 1{,}22\ °\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{11{,}7\ \text{g}}{0{,}24\ °\text{C} \times 325 \cdot 10^{-3}\ \text{kg}}$$

$$\rightarrow M_{\text{sucre}} = 183{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Regroupons maintenant la masse molaire et la formule brute du sucre afin d'en retirer la formule moléculaire :

$$M_{\text{sucre}} = n \cdot M_{CH_2O} = n \cdot \left(1 \cdot M_C + 2 \cdot M_H + 1 \cdot M_O\right)$$

$$183{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = n \times \left(1 \times 12{,}01\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times 1{,}01\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} + 1 \times 16{,}00\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}\right)$$

$\rightarrow n = 6{,}1 \sim 6 \rightarrow$ formule moléculaire du sucre : $C_6H_{12}O_6$

18. Comme le solvant est le même pour les deux solutions (K_{cryos} et $K_{\text{éb}}$ identiques), la solution ayant le plus haut point d'ébullition et le plus bas point de congélation sera la solution ayant la plus grande molalité en particules dissoutes : $i \cdot \bar{m}$ (= osmolalité).

Pour la solution (a), NaCl(*s*) se dissocie en 2 ions (Na^+ et Cl^-) lorsqu'il est mis en solution ($\rightarrow i = 2$) et $C_6H_{12}O_6$ est un composé non-électrolyte ($i = 1$) :

$$i \cdot \bar{m} = i \cdot \bar{m}_{NaCl} + i \cdot \bar{m}_{C_6H_{12}O_6} = 2 \times 0{,}10\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} + 1 \times 0{,}30\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0{,}50\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Pour la solution (b), $CaCl_2$(*s*) se dissocie en 3 ions (Ca^{2+} et 2 Cl^-) lorsqu'il est mis en solution ($\rightarrow i = 3$) :

$$i \cdot \bar{m} = i \cdot \bar{m}_{CaCl_2} = 3 \times 0{,}20\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0{,}60\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$\rightarrow$ la solution (b) aura la température d'ébullition la plus élevée et la température de congélation la plus basse.

19. La constante ébullioscopique et la température d'ébullition du benzène sont consignées dans la table 4 des tables de constantes.

$$\text{Or } \Delta T_{\text{éb}} = \left(T_{\text{éb}}\right)_{\text{solution}} - \left(T_{\text{éb}}\right)_{\text{solvant}} = 82{,}0\ °\text{C} - 80{,}1\ °\text{C} = 1{,}9\ °\text{C}$$

Utilisons l'élévation de la température d'ébullition.

$$\Delta T_{\text{éb}} = i \cdot K_{\text{éb}} \cdot \bar{m}_{\text{soluté}} \rightarrow i \cdot \bar{m}_{\text{soluté}} = \frac{\Delta T_{\text{éb}}}{K_{\text{éb}}} = \frac{1{,}9\ °\text{C}}{2{,}53\ °\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}751\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

L'abaissement de la température de congélation de cette même solution sera de :

$$\Delta T_{\text{cong}} = i \cdot \bar{m}_{\text{soluté}} \cdot K_{\text{cryos}} = 0{,}751\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 5{,}12\ °\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 3{,}84\ °\text{C}$$

La température de congélation de la solution benzénique sera de :

$$\left(T_{\text{cong}}\right)_{\text{solution}} = \left(T_{\text{cong}}\right)_{\text{solvant}} - \Delta T_{\text{cong}} = 5{,}5\ °\text{C} - 3{,}84\ °\text{C} = 1{,}66\ °\text{C}$$

Copyright © 2017 Dunod.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

20. NaCl(s) est un électrolyte fort et se dissocie en 2 ions (Na^+ et Cl^-) lorsqu'il est mis en solution ($\rightarrow i = 2$), alors que $C_{12}H_{22}O_{11}$ est un composé non-électrolyte ($i = 1$).

$$\Delta T_{cong} = K_{cryos} \cdot i \cdot \overline{m}_{solutés} = K_{cryos} \cdot \frac{i \cdot n_{NaCl} + i \cdot n_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{m_{eau}}$$

La constante cryoscopique de l'eau est consignée dans la table 4 des tables de constantes et comme 500 mL d'eau a une masse de 500 g :

$$\Delta T_{cong} = 0{,}101\ °C = 1{,}86\ °C \cdot kg \cdot mol^{-1} \times \frac{2 \cdot n_{NaCl} + 1 \cdot n_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{0{,}50\ kg}$$

Posons $x = n_{C_{12}H_{22}O_{11}}$ et $y = n_{NaCl}$, il vient :

$$0{,}101 = 1{,}86 \times \frac{2\,y + x}{0{,}50} \rightarrow 0{,}0272 = 2\,y + x \rightarrow x = 0{,}0272 - 2\,y$$

Par ailleurs, la masse totale du mélange est de 2,00 g.

Donc $m_{NaCl} + m_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 2{,}00$ g

Comme $m = n \cdot M$: $y \times 58{,}44 + x \times 342{,}34 = 2{,}00$

Remplaçons x dans cette dernière équation : $y \times 58{,}44 + (0{,}0272 - 2\,y) \times 342{,}34 = 2{,}00$

$\rightarrow 58{,}44\,y + 9{,}312 - 684{,}7\,y = 2{,}00 \rightarrow y = 0{,}0149 = n_{NaCl}$

Calculons les masses des deux composés :

$$m_{NaCl} = n_{NaCl} \cdot M_{NaCl} = 0{,}0149\ mol \times 58{,}44\ g \cdot mol^{-1} = 0{,}871\ g$$

$$m_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 2{,}00\ g - m_{NaCl} = 1{,}129\ g$$

Pourcentages massiques dans le mélange :

$$\%\ NaCl = \frac{m_{NaCl}}{m_{mélange}} \cdot 100\ \% = \frac{0{,}871\ g}{2{,}00\ g} \times 100\ \% = 43{,}6\ \% \rightarrow \%\ C_{12}H_{22}O_{11} = 56{,}4\ \%$$

21. a) La sérum albumine est une protéine, donc un composé non-électrolyte $\rightarrow i = 1$

Commençons par convertir la pression osmotique de mmHg en atm :

$$\pi = 5{,}85\ mmHg = \frac{5{,}85\ mmHg}{760\ mmHg \cdot atm^{-1}} = 7{,}7 \cdot 10^{-3}\ atm$$

Trouvons la masse molaire de cette protéine grâce à la pression osmotique :

$$\pi = i \cdot C_{protéine} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{n_{protéine}}{V_{solution}} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m_{protéine}}{M_{protéine} \cdot V_{solution}} \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow M_{protéine} = \frac{i \cdot m_{protéine} \cdot R \cdot T}{\pi \cdot V_{solution}} = \frac{1 \times 1{,}08\ g \times 0{,}082\ L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}{7{,}7 \cdot 10^{-3}\ atm \times 50{,}0 \cdot 10^{-3}\ L}$$

$\rightarrow M_{protéine} = 68\,582{,}24\ g \cdot mol^{-1} \approx 68{,}6 \cdot 10^3\ g \cdot mol^{-1}$.

b) LiCl(s) se dissocie en 2 ions (Li^+ et Cl^-) lorsqu'il est mis en solution ($\rightarrow i = 2$) :

$$\pi = i \cdot C_{LiCl} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{n_{LiCl}}{V_{solution}} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m_{LiCl}}{M_{LiCl} \cdot V_{solution}} \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow m_{LiCl} = \frac{\pi \cdot M_{LiCl} \cdot V_{solution}}{i \cdot R \cdot T} = \frac{7{,}7 \cdot 10^{-3}\ atm \times 42{,}39\ g \cdot mol^{-1} \times 20{,}0 \cdot 10^{-3}\ L}{2 \times 0{,}082\ L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}$$

$\rightarrow m_{LiCl} = 1{,}34 \cdot 10^{-4}\ g = 0{,}134\ mg$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

22. La combustion d'un échantillon d'œstrone produit du CO_2 gazeux et de l'eau.

Convertissons les masses de ces composés en quantité de matière (en mol) :

$$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{5,86 \text{ g}}{44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,133 \text{ mol} \rightarrow n_C = 0,133 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1,47 \text{ g}}{18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,082 \text{ mol} \rightarrow n_H = 2 \times 0,082 \text{ mol} = 0,164 \text{ mol}$$

Afin de savoir si la molécule d'œstrone contient un ou plusieurs atomes d'oxygène, convertissons ces quantités de matières de C et de H en masses et soustrayons-les à la masse de l'échantillon. Si la soustraction ne donne pas 0, c'est qu'il y a de l'oxygène dans la molécule.
S'il y avait un autre élément dans le composé de départ, une molécule autre que H_2O et CO_2 serait produite lors de la combustion.

$$m_C = n_C \cdot M_C = 0,133 \text{ mol} \times 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,60 \text{ g}$$

$$m_H = n_H \cdot M_H = 0,164 \text{ mol} \times 1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,16 \text{ g}$$

$$\rightarrow m_O = m_{\text{échantillon}} - m_C - m_H = 2,00 \text{ g} - 1,60 \text{ g} - 0,16 \text{ g} = 0,24 \text{ g}$$

$$\rightarrow n_O = \frac{m_O}{M_O} = \frac{0,24 \text{ g}}{16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,015 \text{ mol}$$

Dans l'échantillon d'œstrone, il y a donc 0,133 mol de C ; 0,163 mol de H et 0,015 mol de O. Pour obtenir la proportion entre les différents atomes, on divise par le plus petit nombre de mole : 0,015. La proportion entre les différents atomes est donc la suivante : 1 atome de O et 8,9 (~ 9) atomes de C pour 10,9 (~ 11) atomes de H. La formule brute de la molécule sera la suivante : $(C_9H_{11}O)_n$.
Pour déterminer la formule moléculaire de l'œstrone, nous devons calculer la masse molaire de cette dernière grâce à la pression osmotique de la solution.

$$\pi = i \cdot C_{\text{œstrone}} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{n_{\text{œstrone}}}{V_{\text{solution}}} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m_{\text{œstrone}}}{M_{\text{œstrone}} \cdot V_{\text{solution}}} \cdot R \cdot T$$

L'œstrone est non dissociable → i = 1

$$M_{\text{œstrone}} = \frac{i \cdot m_{\text{œstrone}} \cdot R \cdot T}{\pi \cdot V_{\text{solution}}} = \frac{1 \times 5,0 \text{ g} \times 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298,15 \text{ K}}{2,26 \text{ atm} \times 200 \cdot 10^{-3} \text{ L}}$$

$\rightarrow M_{\text{œstrone}} = 270,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Regroupons maintenant la masse molaire et la formule brute de l'œstrone afin d'en retirer la formule moléculaire :

$$M_{\text{œstrone}} = n \cdot M_{C_9H_{11}O} = n \cdot (9 \cdot M_C + 11 \cdot M_H + 1 \cdot M_O)$$

$$270,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = n \times (9 \times 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 11 \times 1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 1 \times 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$\rightarrow n = 2 \rightarrow$ formule moléculaire de l'œstrone : $C_{18}H_{22}O_2$

23. a) Pour convertir la pression osmotique donnée en hauteur de colonne d'eau (élévation de la solution dans l'osmomètre) en mmHg :

$$\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{eau}} \cdot g \cdot h_{\text{eau}} = \left(\frac{m}{V}\right)_{\text{Hg}} \cdot g \cdot h_{\text{Hg}}$$

$1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 100 \text{ mm}(H_2O) = 13,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times h_{\text{Hg}}$
$\rightarrow h_{\text{Hg}} = 7,35 \text{ mm(Hg)} = 9,67 \cdot 10^{-3} \text{ atm} (= \pi)$

Copyright © 2017 Dunod.

Grâce à la pression osmotique, déterminons la masse molaire de la substance B :

$$\pi = i \cdot C_B \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{n_B}{V_{solution}} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m_B}{M_B \cdot V_{solution}} \cdot R \cdot T$$

La substance B est non dissociable $\rightarrow i = 1$

$$M_B = \frac{i \cdot m_B \cdot R \cdot T}{\pi \cdot V_{solution}} = \frac{1 \times 1{,}00 \text{ g} \times 0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300{,}15 \text{ K}}{9{,}67 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \times 100 \cdot 10^{-3} \text{ L}}$$

$\rightarrow M_B = 25\ 452{,}22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 25{,}4 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

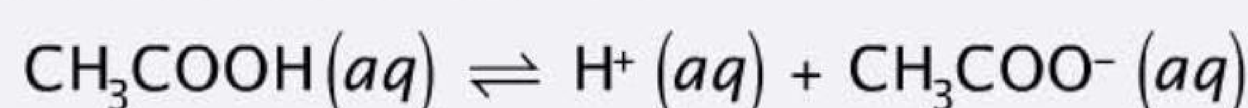
Regroupons maintenant la masse molaire de la substance B et la masse molaire du monomère ($C_{10}H_{18}O_9$) afin d'en retirer « *x* », le nombre de monomères qui forment le polymère (B) :

$$M_B = x \cdot M_{C_{10}H_{18}O_9}$$

$$25\ 452{,}22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = x \times 282{,}28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\rightarrow x = 90{,}16 \rightarrow 90$ monomères.

24. L'acide acétique est un acide faible (voir table 6 des tables de constantes), donc un électrolyte faible et ne se dissocie pas totalement en solution :



$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

Réalisons un tableau d'avancement :

	$CH_3COOH(aq)$	$H^+(aq)$	$CH_3COO^-(aq)$
$C_{initial}$ (mol · L⁻¹)	0,15	-	-
Changement de concentration	$- x$	$+ x$	$+ x$
$C_{équilibre}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$0{,}15 - x = 0{,}1484$	$x = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ (voir énoncé)	$x = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$

Dans 1 L de solution (ou 1 kg car la solution a la même masse volumique que l'eau), le nombre total de particules en solution (CH_3COOH, H^+ et CH_3COO^-) vaut donc :

$$n_{Total} = n_{CH_3COOH} + n_{H^+} + n_{CH_3COO^-} = \left(0{,}1484 + 1{,}6 \cdot 10^{-3} + 1{,}6 \cdot 10^{-3}\right) \text{mol} = 0{,}1516 \text{ mol}$$

La constante ébullioscopique de l'eau est consignée dans la table 4 des tables de constantes.

$$\Delta T_{éb} = K_{éb} \cdot i \cdot \bar{m}_{soluté} = K_{éb} \cdot \frac{i \cdot n_{soluté}}{m_{eau}}$$

Comme, pour $CH_3COOH(aq)$, $i \cdot n_{soluté}$ est égal au n_{Total} de particules :

$$\Delta T_{éb} = 0{,}51 \text{ °C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{0{,}1516 \text{ mol}}{1 \text{ kg}} = 0{,}0773 \text{ °C}$$

$$\rightarrow T_{éb} = 100 \text{ °C} + \Delta T_{éb} = 100 \text{ °C} + 0{,}0773 \text{ °C} = 100{,}08 \text{ °C}$$

25. a) L'urée est un soluté non volatil. L'ajout d'urée dans l'eau va abaisser la pression de vapeur au-dessus de la solution, selon la loi de Raoult : $P_{solution} = x_{solvant} \cdot P^o_{solvant}$

La pression de vapeur du solvant (eau) à 25 ºC est consignée dans la table 3 des tables de constantes : $P^o_{solvant} = 23{,}8$ mmHg.

La molalité en urée peut être traduite comme suit : *1,00 mol d'urée dans 1 kg d'eau.*

Calculons la quantité de matière (*n*) du solvant (eau) dans 1 kg de solvant :

$$n_{eau} = \frac{m_{eau}}{M_{eau}} = \frac{1000 \text{ g}}{18{,}02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 55{,}5 \text{ mol}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Loi de Raoult :

$$P_{\text{solution}} = x_{\text{solvant}} \cdot P^0_{\text{solvant}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté}}} \cdot P^0_{\text{solvant}}$$

$$P_{\text{solution}} = \frac{55{,}5 \text{ mol}}{55{,}5 \text{ mol} + 1{,}00 \text{ mol}} \times 23{,}8 \text{ mmHg} = 23{,}4 \text{ mmHg}$$

b) Comme la masse volumique de la solution d'urée est identique à celle de l'eau :

si $\bar{m}_{\text{urée}} = 1{,}00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, alors $C_{\text{urée}} = 1{,}00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Les deux solutions (d'urée et de NaCl) doivent être isotoniques, c'est-à-dire avoir la même pression osmotique : $\pi_{\text{NaCl}} = \pi_{\text{urée}}$

L'urée est un composé non-électrolyte ($\rightarrow i = 1$), alors que NaCl se dissocie en 2 ions (Na^+ et Cl^-) lorsqu'il est mis en solution ($\rightarrow i = 2$).

$$i \cdot C_{\text{NaCl}} \cdot R \cdot T = i \cdot C_{\text{urée}} \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow i \cdot \frac{n_{\text{NaCl}}}{V_{\text{solution}}} \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{solution}}} \cdot R \cdot T = i \cdot C_{\text{urée}} \cdot R \cdot T$$

On simplifie les deux membres par $R \cdot T$:

$$2 \times \frac{m_{\text{NaCl}}}{58{,}44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0{,}600 \text{ L}} = 1 \times 1{,}00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow m_{\text{NaCl}} = 17{,}53 \text{ g}$$

c) Tout d'abord, calculons la concentration molaire de la solution aqueuse de NaCl :

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = C_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{solution}} \rightarrow C_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{solution}}}$$

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{17{,}53 \text{ g}}{58{,}44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0{,}600 \text{ L}} = 0{,}50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour un sel, le nombre d'équivalents par mole dépend du nombre de charges positives dans la molécule. Dans cette solution-ci, dû à la présence de l'ion Na^+, il y a un équivalent (une charge 1+) pour une mole de sel.

$\rightarrow$ concentration équivalente = $1 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0{,}50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0{,}50 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1} = 500 \text{ mEq} \cdot \text{L}^{-1}$

Copyright © 2017 Dunod.

Copyright © 2017 Dunod.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

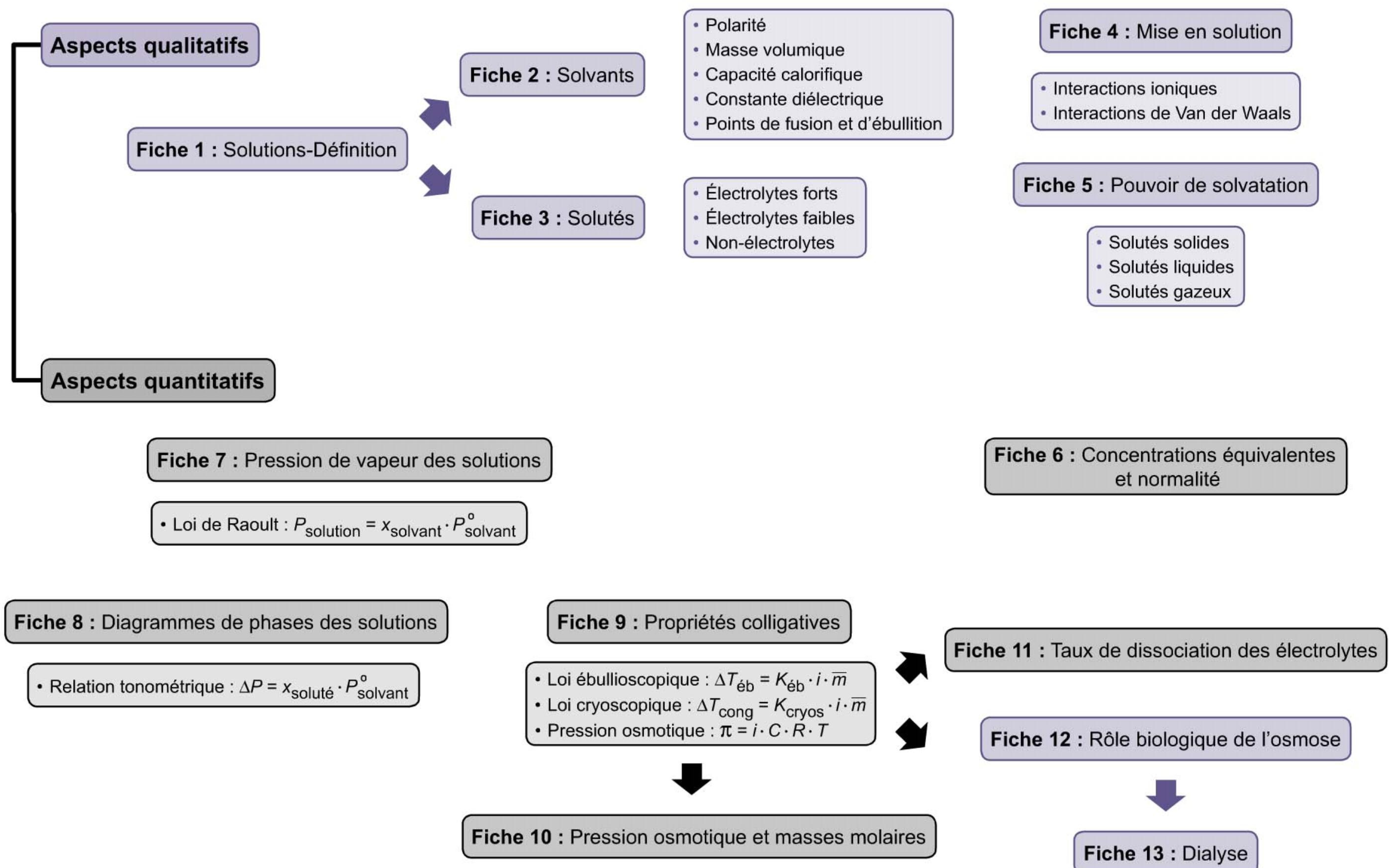


Schéma de synthèse : Les solutions

Copyright © 2017 Dunod.

Les équilibres ioniques : réactions d'oxydo-réduction

2

MOTS-CLÉS

- transfert d'électrons
- oxydation, réduction
- oxydant, réducteur
- couples rédox
- état/nombre d'oxydation
- dismutation
- cellule galvanique
- pile voltaïque
- courant électrique
- électrode
- potentiel électrique
- cathode, anode
- pont ionique/salin
- schéma d'une pile
- force électromotrice
- potentiel d'électrode
- Faraday
- électrode standard à hydrogène
- potentiel de Galvani
- potentiel standard de réduction
- règle du gamma
- équation de Nernst
- pile de concentration
- électrolyse
- accumulateur
- pile primaire/secondaire

Objectifs

- Aider à la maîtrise d'un chapitre souvent ressenti comme ardu par la plupart des étudiants.
- Revoir et intégrer une série de définitions et de notions qui, parfaitement assimilées, suppriment la difficulté de ce chapitre tant redouté.
- Apprendre à élaborer des schémas de piles et à calculer leur force électromotrice.
- Montrer que les forces électromotrices des piles galvaniques fournissent un moyen pratique d'estimer quantitativement la spontanéité qu'ont les réactions d'oxydo-réduction à se produire.

Copyright © 2017 Dunod.

Définitions de base

Une classe importante de réactions capables de se produire, à la fois en solution, en phase gazeuse ou en milieu hétérogène, sont les réactions qui procèdent par **transfert d'électrons**. Ces réactions, appelées réactions d'oxydo-réduction ou **réactions rédox**, se rencontrent couramment dans les milieux biologiques et organiques. Ce sont des réactions rédox qui assurent la plupart des réactions métaboliques au sein des organismes vivants. Ce sont elles aussi qui alimentent les piles et les batteries des téléphones portables, des jouets, des ordinateurs… Elles sont responsables de la corrosion des métaux et sont à la base de nombreux procédés industriels.

Une réaction d'oxydo-réduction implique une réaction qui couple deux demi-réactions : une réaction d'oxydation et une réaction de réduction.

- **Une oxydation est une réaction qui s'accompagne d'une perte d'électrons.**

En solution aqueuse : $Na\,(s) \rightleftharpoons Na^{+}\,(aq) + 1\ e^{-}$

– Le sodium solide est oxydé ; il subit une oxydation.

– Le sodium est un composé réducteur ou plus simplement un **réducteur**.

Remarque

Il ne faut pas confondre une oxydation qui s'accompagne de la perte d'un électron avec une énergie d'ionisation où l'électron est arraché à un atome à l'état gazeux.

- **Une réduction est une réaction qui s'accompagne d'un gain d'électrons.**

En solution aqueuse : $H^{+}\,(aq) + 1\ e^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,H_2(g)$

– Le proton H^+ est réduit ; il subit une réduction.

– Le proton H^+ est un ion oxydant ou plus simplement un **oxydant**.

Une réaction rédox est donc la combinaison d'une demi-réaction qui libère des électrons et d'une autre demi-réaction qui récupère les électrons libérés. C'est donc une réaction de **transfert d'électrons**.

Le réducteur est la substance qui cède un ou plusieurs électrons. L'oxydant est la substance qui capte un ou plusieurs électrons. En cédant un ou plusieurs électrons, un réducteur est oxydé : il subit une réaction d'oxydation. En captant un ou plusieurs électrons, un oxydant est réduit : il subit une réaction de réduction.

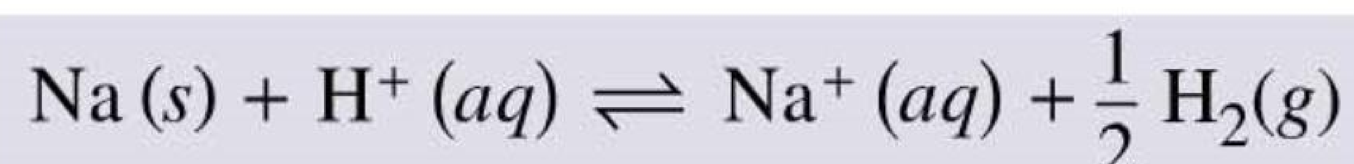


Aide mnémotechnique

L'**O**xydant **A**ccepte un ou plusieurs électrons et se RÉDUIT (voyelles).

Le **R**éducteur **C**ède un ou plusieurs électrons et s'OXYDE (consonnes).

Si on souhaite coupler les deux demi-réactions ci-dessus, on peut, par exemple, écrire :



$$Na\,(s) + H^{+}\,(aq) \rightleftharpoons Na^{+}\,(aq) + \frac{1}{2}\,H_2(g)$$

Les couples $Na^{+}(aq)/Na(s)$ et $H^{+}(aq)/H_2(g)$ sont appelés **couples rédox**.

– $Na(s)$ est le réducteur et $Na^{+}(aq)$ est son oxydant conjugué.

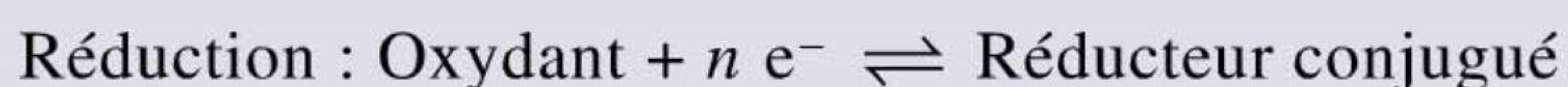
Copyright © 2017 Dunod.

– $H^{+}(aq)$ est l'oxydant et $H_2(g)$ est son réducteur conjugué.

Remarque

Il n'y a évidemment jamais d'électrons libres qui apparaissent dans une réaction correctement équilibrée. Les électrons libérés au cours de l'oxydation sont récupérés en totalité lors de la réduction.

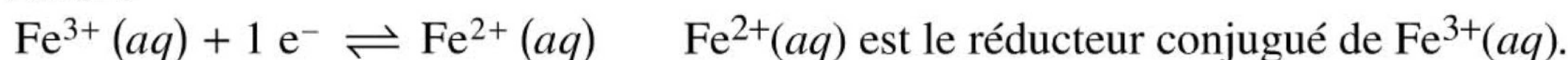
Par convention, les demi-réactions d'un couple sont toujours écrites dans le sens de la réduction, en plaçant l'oxydant du côté des réactifs et le réducteur conjugué du côté des produits (voir table 5 des tables de constantes).



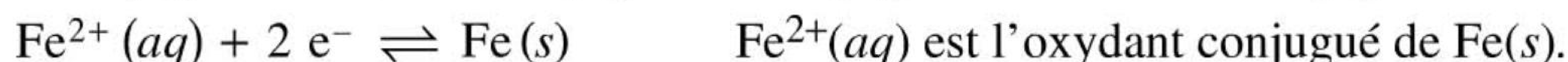
$$\text{Réduction : Oxydant} + n\ e^- \rightleftharpoons \text{Réducteur conjugué}$$

Notons également qu'une espèce d'un couple rédox peut tantôt jouer le rôle d'oxydant, tantôt celui de réducteur, en fonction de l'environnement dans lequel il se trouve.

Ainsi :



$Fe^{3+}(aq) + 1\ e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$ $Fe^{2+}(aq)$ est le réducteur conjugué de $Fe^{3+}(aq)$.



$Fe^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Fe(s)$ $Fe^{2+}(aq)$ est l'oxydant conjugué de $Fe(s)$.

Ces réactions qui procèdent par transfert d'électrons constituent une classe importante de réactions chimiques. Elles permettent de comprendre le fonctionnement des piles voltaïques, c'est-à-dire des dispositifs qui transforment en courant électrique, l'énergie chimique fournie par une réaction d'oxydo-réduction spontanée.

Cependant, avant de se pencher sur le fonctionnement des piles, une étape s'impose : il faut apprendre à équilibrer les équations d'oxydo-réduction. Cela suppose la connaissance préalable des états d'oxydation ou nombres d'oxydation des principaux éléments du tableau périodique.

Fiche 2

Notion d'état d'oxydation d'un élément

L'état d'oxydation (EO) est décrit par le **nombre d'oxydation** ou le degré d'oxydation. Le nombre d'oxydation d'un élément est un nombre qui représente la charge formelle que prendrait un atome impliqué dans une liaison covalente polaire, si les électrons appartenaient entièrement à l'atome le plus électronégatif.

C'est le nombre d'électrons gagnés ou cédés par un élément à partir de son état fondamental d'atome neutre.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exemple

Pour la molécule H_2O, chaque liaison O–H est covalente et polarisée. En effet, l'oxygène étant plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, les électrons sont répartis de manière dissymétrique entre les atomes O et H. Les deux électrons de la liaison O–H sont attirés par l'atome d'oxygène plus électronégatif (pour qui ils sont comptabilisés) :



Les pointillés scindent la liaison en deux afin de comptabiliser les électrons pour chaque atome.

L'atome d'oxygène « gagne » deux électrons (c'est-à-dire deux charges –) → $EO_O = -2$.
Chaque atome d'hydrogène « perd » un électron (attiré par l'atome d'oxygène) → $EO_H = +1$.

Attention, cette manière d'attribuer l'ensemble des électrons d'une liaison à un atome en fonction de son électronégativité est une vue de l'esprit car on **imagine** que les liaisons sont 100 % ioniques. Il est évident que c'est rarement le cas dans la réalité…

Quelques règles simples permettent de trouver les états d'oxydation des atomes dans les molécules et les ions polyatomiques :

- L'état d'oxydation d'un élément ou d'un corps simple pur est toujours égal à 0.
  Exemples : $N_2(g)$ – $P_4(s)$ – $S_8(s)$ – $Ag(s)$ – $Al(s)$…
- Pour les ions monoatomiques, l'état d'oxydation de l'élément est égal à la charge de l'ion.
  Exemples : $Na^+(aq)$ (EO = +1) – $Mg^{2+}(aq)$ (EO = +2) – $S^{2-}(aq)$ (EO = –2)
- Dans une molécule neutre ou un ion polyatomique, la somme des états d'oxydation est égale à la charge de la molécule (0) ou à la charge portée par l'ion.

Les états d'oxydation des atomes dans les molécules ou ions polyatomiques se calculent de la façon suivante, en considérant le plus souvent que :

– $EO_O = -2$ sauf dans les peroxydes (H_2O_2) où $EO_O = -1$ et dans OF_2 où $EO_O = +2$;
– $EO_H = +1$ sauf dans les hydrures métalliques (CaH_2) où $EO_H = -1$.

Exemples

N_2O (monoxyde de diazote) : $2x + (-2) = 0$ et $x = EO_N = +1$
N_2O_5 (pentoxyde de diazote) : $2x + 5 \times (-2) = 0$ et $x = EO_N = +5$
ClO^- (ion hypochlorite) : $x + (-2) = -1$ et $x = EO_{Cl} = +1$
$Cr_2O_7^{2-}$ (ion dichromate) : $2x + 7 \times (-2) = -2$ et $x = EO_{Cr} = +6$
MnO_4^- (ion permanganate) : $x + 4 \times (-2) = -1$ et $x = EO_{Mn} = +7$
CH_3OH (méthanol) : $x + 3 \times (+1) + (-2) + (+1) = 0$ et $x = EO_C = -2$
$CHCl_3$ (trichlorométhane) : $x + (+1) + 3 \times (-1) = 0$ et $x = EO_C = +2$

- Pour la plupart des métaux, l'état d'oxydation des ions qu'ils peuvent former dépend de la configuration électronique (CE) de l'atome et donc de sa position dans le tableau périodique :

– les métaux alcalins (famille Ia)	CE : ns^1	ion : EO = +1
– les métaux alcalino-terreux (famille IIa)	CE : ns^2	ion : EO = +2
– les métaux de transitions (famille b)	CE : $ns^2\ (n-1)d^{1\to10}$	ion : EO = +7 à –3

Copyright © 2017 Dunod.

– les actinides et les lanthanides ont généralement un état d'oxydation égal à +3.

Les ions métalliques peuvent avoir plus d'un état d'oxydation. Ainsi, par exemple, l'étain et le plomb ont un état d'oxydation +2 et +4. Les états +2 et +3 sont néanmoins les plus courants.

• Les non-métaux présentent en général plusieurs états d'oxydation possibles :

– Terreux (famille IIIa) CE : $ns^2\ np^1$ EO = +3

– Carbonides (famille IVa) CE : $ns^2\ np^2$ EO = +4 à –4

L'EO le plus haut est +4 (4 électrons perdus), l'EO le plus bas est –4 (4 électrons gagnés) pour atteindre, dans les deux cas, la configuration du gaz noble.

– Azotides (famille Va) CE : $ns^2\ np^3$ EO = +5 à –3

(EO = +5 : 5 e^- perdus pour atteindre la configuration du gaz noble)

(EO = –3 : 3 e^- gagnés pour atteindre la configuration du gaz noble)

– Sulfurides (famille VIa) CE : $ns^2\ np^4$ EO = +6 à –2

– Halogènes (famille VIIa) CE : $ns^2\ np^5$ EO = +7 à –1

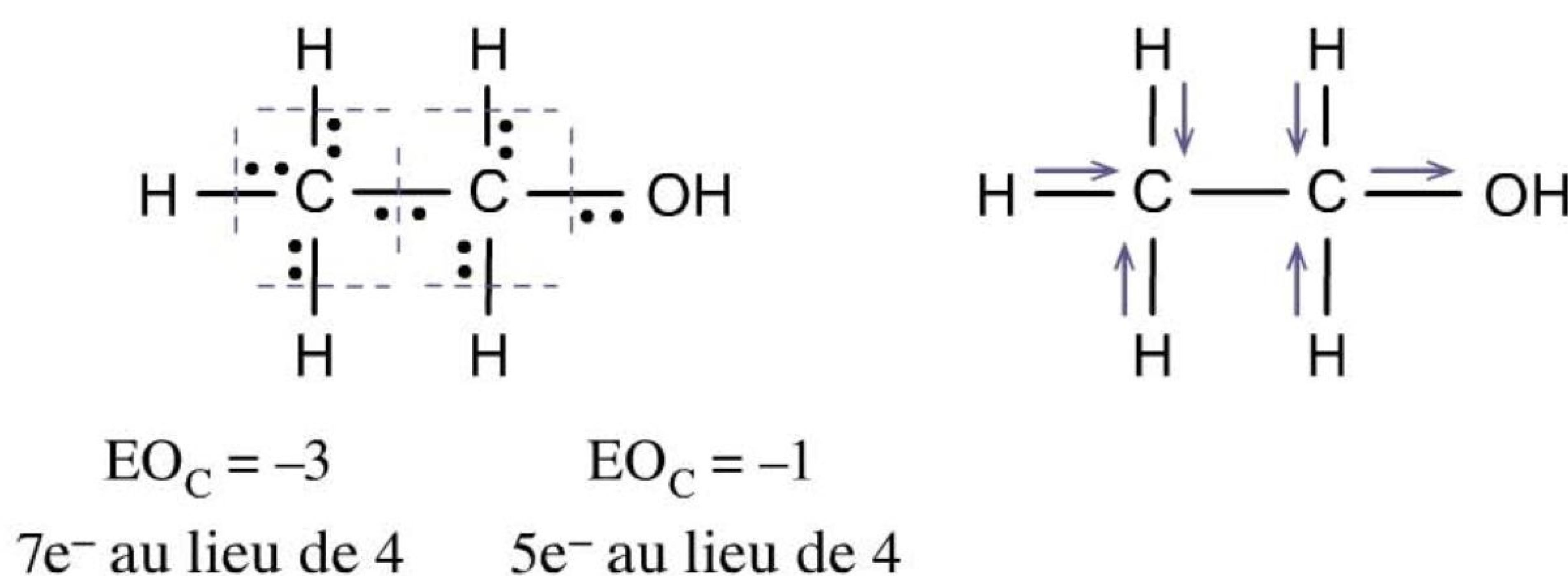
Remarque

Pour les membres de ces familles, tous les états d'oxydation intermédiaires peuvent être obtenus.

• Dans les molécules organiques qui possèdent plus d'un carbone, il est indispensable de dessiner la structure de Lewis de la molécule.

Exemple

Dans la molécule d'éthanol (CH_3CH_2OH), un élément carbone a un état d'oxydation de –3 et l'autre de –1. Le dessin des structures de Lewis montre les électrons « gagnés » et « perdus » par chaque atome de carbone et permet de comprendre pourquoi $EO_C = -3$ ou $EO_C = -1$.



$EO_C = -3$ $EO_C = -1$

7e^- au lieu de 4 5e^- au lieu de 4

Dans le cas de la combustion de molécules organiques où tous les carbones se transforment en CO_2, on peut calculer un état d'oxydation moyen pour le carbone ($\bar{C}$) et on fixe : $EO_H = +1$, $EO_O = -2$ et $EO_N = -3$.

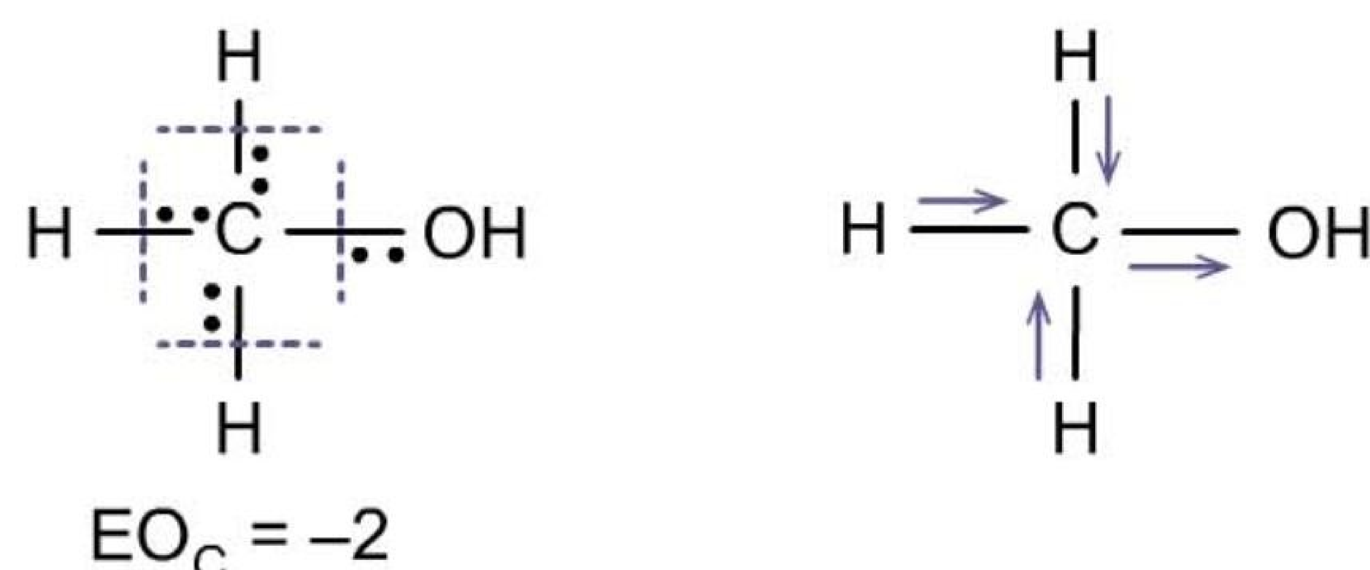
Exemples

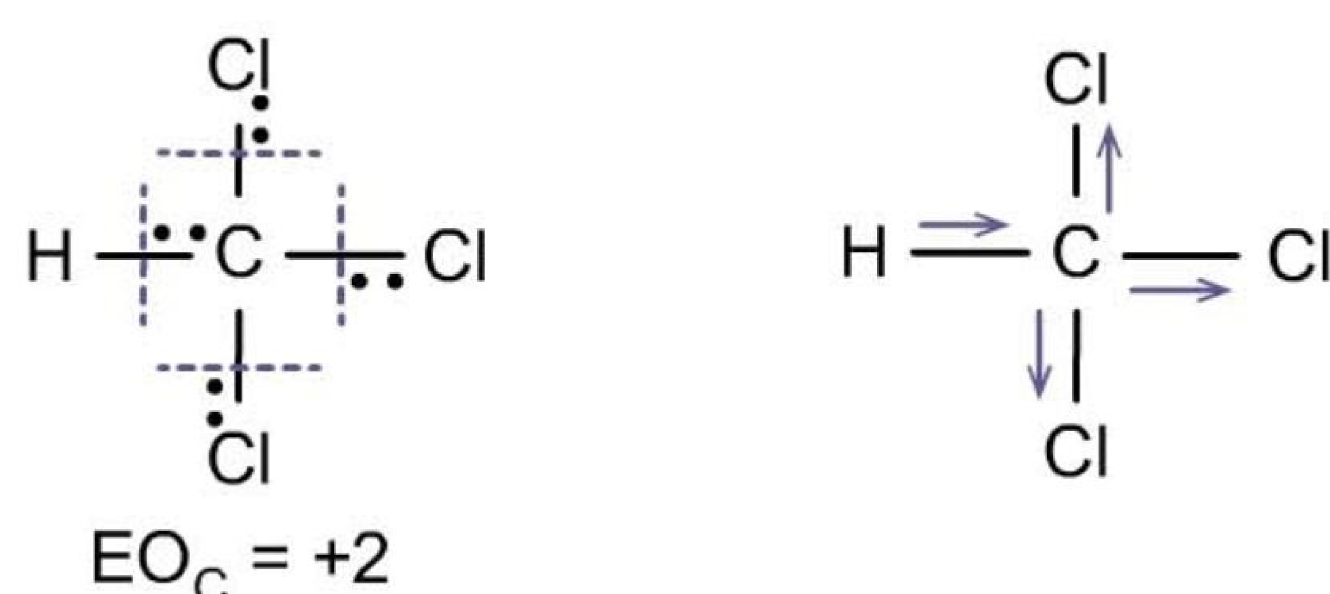
Glucose ($C_6H_{12}O_6$)	Glycine ($C_2H_5NO_2$)	Alanine ($C_3H_7NO_2$)
$EO_H = +1$	$EO_H = +1$	$EO_H = +1$
$EO_O = -2$	$EO_O = -2$	$EO_O = -2$
$EO_{\bar{C}} = 0$	$EO_N = -3$	$EO_N = -3$
	$EO_{\bar{C}} = +1$	$EO_{\bar{C}} = 0$

Copyright © 2017 Dunod.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Il est clair, au vu de ces exemples, que dans les composés covalents polaires, l'état d'oxydation du carbone n'est pas la charge formelle de cet atome. Par exemple, dans le méthanol (CH_3OH) ou dans le trichlorométhane ($CHCl_3$), la densité électronique autour du carbone est très similaire, bien que non identique (électronégativités différentes). Il y a quatre paires d'électrons autour de l'atome de carbone, dont trois attirées par lui, et la charge formelle portée par celui-ci est égale à 0.





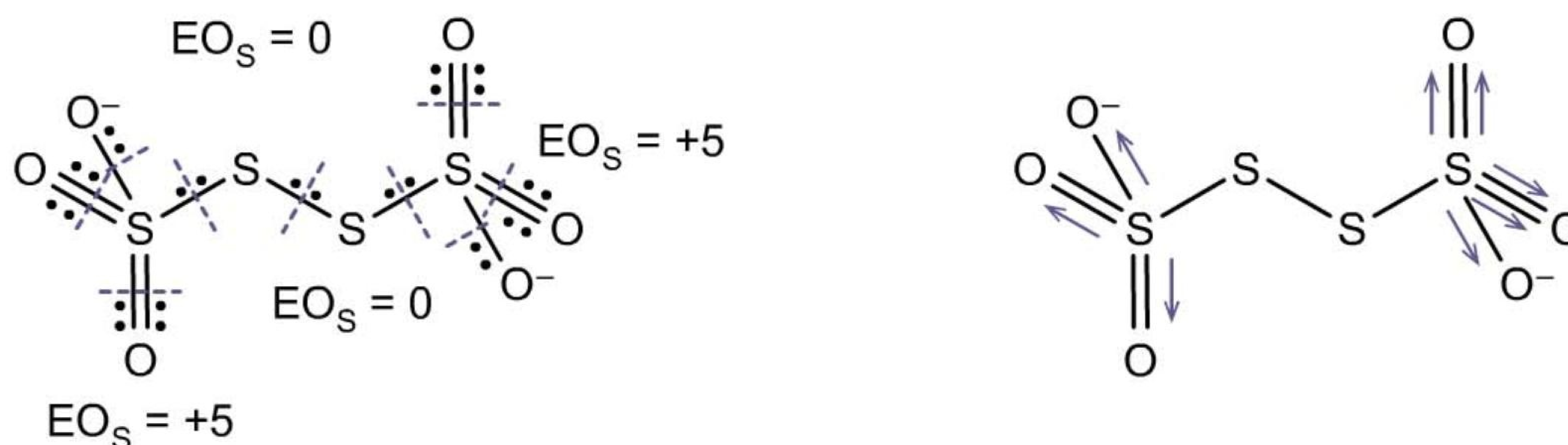
• Dans certains cas, l'état d'oxydation peut être un nombre fractionnaire.

Exemples

Fe_3O_4 : $3x + 4 \times (-2) = 0$ et $x = EO_{Fe} = 8/3$

$S_4O_6^{2-}$: $4x + 6 \times (-2) = -2$ et $x = EO_S = 2{,}5$

Ces nombres fractionnaires indiquent que les 3 atomes de fer de Fe_3O_4 possèdent des états d'oxydation différents (+3, +3, +2). Il en est de même pour les atomes de soufre dans $S_4O_6^{2-}$ (2 S à +5 et 2 S à 0) :



Les pointillés scindent la liaison en deux afin de comptabiliser les électrons pour chaque atome.

Les atomes de soufre périphériques de la molécule « cèdent » 5 électrons dans les liaisons polarisés S–O. Par conséquent, pour ces deux atomes, $EO_S = +5$. Par contre, les liaisons S–S étant covalentes pures ($\Delta\chi = 0$), chaque atome de soufre « conserve » son électron. Les atomes de soufre centraux de la molécule ne sont impliqués que dans des liaisons covalentes pures S–S $\rightarrow EO_S = 0$. Par conséquent : deux atomes de soufre (EO = 0) et deux atomes de soufre (EO = +5) $\rightarrow$ moyenne = +2,5.

Copyright © 2017 Dunod.

Ces deux exemples montrent qu'on atteint les limites de la méthode « algébrique », la meilleure méthode restant celle où les états d'oxydation sont trouvés sur base de la représentation de Lewis.

• Il arrive qu'un même réactif puisse, au cours de la réaction, jouer à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. Une partie du réactif est oxydée et une autre est simultanément réduite. Dans ce cas, la réaction porte le nom de **dismutation**.

Exemple



$$3\ Cl_2\ (g) + 6\ OH^-\ (aq) \rightarrow ClO_3^-\ (aq) + 5\ Cl^-\ (aq) + 3\ H_2O\ (l)$$

Cinq des six atomes de chlore (EO = 0) des molécules de Cl_2 sont réduits en ions chlorure (EO = –1).

Un atome de chlore (EO = 0) des molécules de Cl_2 est oxydé en ions chlorate ClO_3^- (EO = +5).

Comme nous venons de le voir, le concept d'état d'oxydation n'a pas de sens physique réel pour les substances covalentes. Il est néanmoins utile de le considérer dans la mesure où il permet de comptabiliser les électrons capables d'être transférés et de reconnaître une réaction d'oxydo-réduction. Il permet également de distinguer facilement les oxydations et les réductions. En effet :

– une oxydation est une réaction au cours de laquelle un élément voit son état d'oxydation augmenter ;

– une réduction est une réaction au cours de laquelle un élément voit son état d'oxydation diminuer.

Fiche 3

Comment équilibrer une réaction rédox ?

Méthode par demi-équations

Les réactions d'oxydo-réduction sont toujours le résultat de deux réactions **couplées** : une oxydation est couplée à une réduction et le nombre d'électrons gagnés lors de la réduction doit être rigoureusement égal au nombre d'électrons perdus lors de l'oxydation.

La perte ou le gain d'électrons n'est pas toujours évident à déceler. En effet, il n'y a pas formation d'ions dans tous les cas. Prenons l'exemple de la réaction entre le méthane et l'eau. Cette réaction produit du méthanol et du dihydrogène, tous deux composés covalents.

Exemple 1

Dans la réaction : $Zn\,(s) + Br_2\,(aq) \rightarrow Zn^{2+}\,(aq) + 2\ Br^-\,(aq)$, l'atome de Zn perd effectivement deux électrons et s'oxyde en ion Zn^{2+} : $Zn\,(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}\,(aq) + 2\ e^-$

De même, les 2 atomes de Br captent chacun 1 électron et se réduisent en ions Br^- : $Br_2\,(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ Br^-\,(aq)$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exemple 2

Dans la réaction de conversion de $CH_4(g)$ en $CH_3OH(l)$:



$$CH_4\,(g) + H_2O\,(g) \rightarrow CH_3OH\,(l) + H_2\,(g)$$

$EO_C = -4$, $EO_H = +1$, $EO_C = -2$, $EO_H = 0$

Les deux composés sont covalents. Il n'y a donc pas formation d'ions. Il y a néanmoins transfert d'électrons : l'atome de carbone passe d'un état d'oxydation –4 dans CH_4 à un état d'oxydation –2 dans CH_3OH. Il a perdu 2 e^-.

Nous allons à présent équilibrer des réactions rédox qui s'effectuent en milieux aqueux soit acide, soit basique, soit neutre, en proposant une série d'étapes qui, si elles sont suivies systématiquement, évitent toute erreur possible.

La succession des étapes est détaillée dans les exemples ci-après.

En milieu acide

Considérons **l'oxydation du fer solide par des ions nitrate pour donner $Fe^{2+}(aq)$ et NO gazeux**.

Pour équilibrer cette réaction correctement, il convient d'(de) :

a. Identifier les espèces qui sont oxydées et celles qui sont réduites en considérant les états d'oxydation de tous les réactifs et de tous les produits.

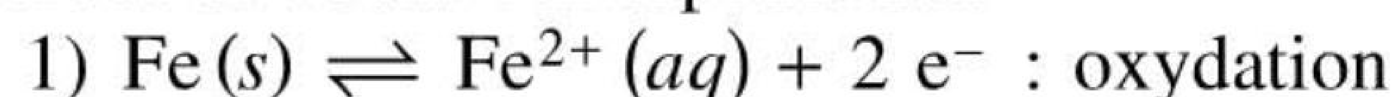


$$Fe\,(s) + NO_3^-\,(aq) \rightarrow Fe^{2+}\,(aq) + NO\,(g)$$

$$EO_{Fe} = 0,\ EO_N = +5,\ EO_{Fe} = +2,\ EO_N = +2$$

Attention, ne pas oublier d'équilibrer le nombre d'atomes directement impliqués dans le processus d'oxydo-réduction. *Exemple :* $\mathbf{I_2}\,(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons \mathbf{2}\ I^-\,(aq)$

b. Écrire séparément les équations d'oxydation et de réduction en indiquant les électrons perdus ou cédés correspondants.



1) $Fe\,(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}\,(aq) + 2\,e^-$: oxydation

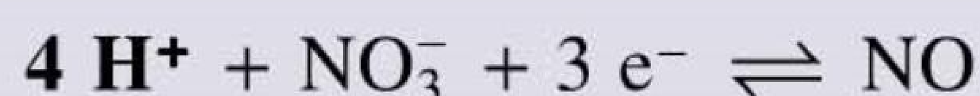
En effet, l'état d'oxydation (EO) du fer passe de 0 dans $Fe(s)$ à +2 dans $Fe^{2+}(aq)$. On observe donc une augmentation de 2 EO, ce qui correspond à la perte de 2 e^-.



2) $NO_3^-\,(aq) + 3\,e^- \rightleftharpoons NO\,(g)$: réduction

En effet, on observe une diminution de 3 EO, ce qui correspond à un gain de 3 e^-.

c. Équilibrer les charges en utilisant H_3O^+ (par soucis de simplicité, on utilise H^+ et on n'indique plus l'état physique de la substance).



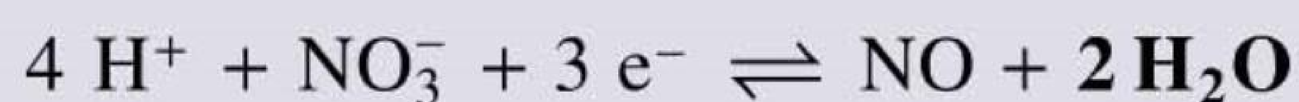
$$\mathbf{4\,H^+} + NO_3^- + 3\,e^- \rightleftharpoons NO$$

Charges :	+4	–1	–3	0

Remarque

Dans $Fe\,(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}\,(aq) + 2\,e^-$, l'équilibre des charges est ainsi respecté.

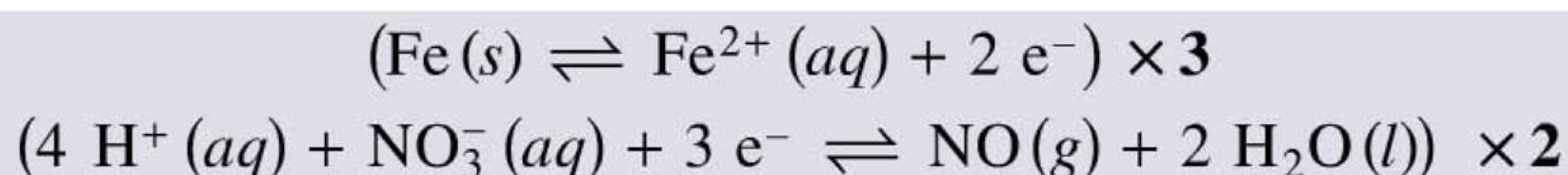
d. Équilibrer les atomes d'oxygène et d'hydrogène en ajoutant le nombre adéquat de molécules d'eau.



$$4\,H^+ + NO_3^- + 3\,e^- \rightleftharpoons NO + \mathbf{2\,H_2O}$$

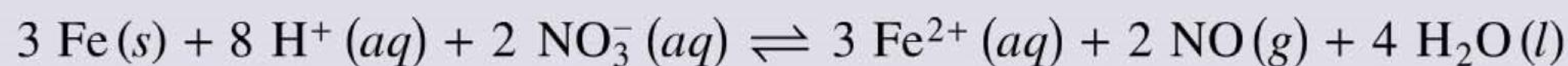
Copyright © 2017 Dunod.

e. Multiplier les demi-réactions par des nombres entiers appropriés de manière à ce que le nombre d'électrons cédés lors de l'oxydation soit égal au nombre d'électrons gagnés lors de la réduction.



$$\left(\mathrm{Fe}\,(s) \rightleftharpoons \mathrm{Fe}^{2+}\,(aq) + 2\ \mathrm{e}^-\right) \times \mathbf{3}$$
$$\left(4\ \mathrm{H}^+\,(aq) + \mathrm{NO}_3^-\,(aq) + 3\ \mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{NO}\,(g) + 2\ \mathrm{H_2O}\,(l)\right)\ \times \mathbf{2}$$

f. Combiner les réactions équilibrées pour obtenir la réaction ionique globale.



$$3\ \mathrm{Fe}\,(s) + 8\ \mathrm{H}^+\,(aq) + 2\ \mathrm{NO}_3^-\,(aq) \rightleftharpoons 3\ \mathrm{Fe}^{2+}\,(aq) + 2\ \mathrm{NO}\,(g) + 4\ \mathrm{H_2O}\,(l)$$

À l'instar de toutes les réactions chimiques[1], les réactions d'oxydo-réduction peuvent s'écrire sous leurs formes ionique ou moléculaire.

L'écriture sous forme ionique, souvent préconisée pour équilibrer correctement les équations d'oxydo-réduction, a pour avantage d'indiquer les entités réellement impliquées dans la réaction. Dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction, elle permet de repérer l'oxydant et le réducteur et leurs espèces conjuguées.

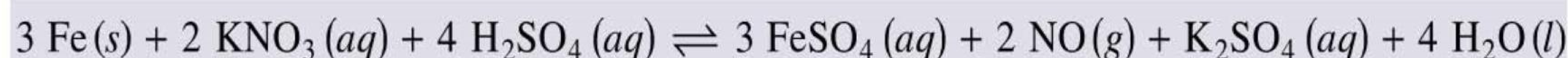
Le fer subit une oxydation : c'est le réducteur. Il se transforme en son oxydant conjugué, $Fe^{2+}(aq)$. Les ions nitrate subissent une réduction : ils sont donc oxydants et se transforment en leur réducteur conjugué, NO(g).

Pour passer à l'écriture moléculaire, il faut souvent ajouter des « **ions spectateurs** ». Ceux-ci n'interviennent pas dans la réaction d'oxydo-réduction mais leur présence est indispensable pour assurer l'électroneutralité de la solution.

Dans notre exemple, la réaction s'effectue entre du fer solide et du nitrate de potassium en présence de sulfate d'hydrogène pour donner du sulfate de fer(II) et du NO(g).

Au départ de l'équation ionique, pour assurer l'électroneutralité dans le membre de gauche, il faut ajouter quatre ions SO_4^{2-} (pour former quatre molécules H_2SO_4) et deux ions K^+ (pour former deux molécules KNO_3). Ces ions spectateurs, rajoutés dans le membre de gauche, devront aussi être rajoutés dans le membre de droite. On dispose donc, dans le membre de droite, de 3 Fe^{2+}, 2 NO, 4 H_2O, 4 SO_4^{2-} et 2 K^+. On obtiendra donc 3 $FeSO_4$, K_2SO_4, 2 NO et 4 H_2O. L'électroneutralité est assurée.

Le bilan moléculaire complet de la réaction peut donc s'écrire :



$$3\ \mathrm{Fe}\,(s) + 2\ \mathrm{KNO_3}\,(aq) + 4\ \mathrm{H_2SO_4}\,(aq) \rightleftharpoons 3\ \mathrm{FeSO_4}\,(aq) + 2\ \mathrm{NO}\,(g) + \mathrm{K_2SO_4}\,(aq) + 4\ \mathrm{H_2O}\,(l)$$

Notons que, lorsqu'on se trouve en milieu acide fort, le choix de l'acide n'est pas quelconque. On choisit généralement HCl ou H_2SO_4. HNO_3 n'est généralement pas conseillé, car les ions $NO_3^-(aq)$ ont un caractère oxydant et peuvent interférer, voire modifier, la réaction au détriment de l'oxydant, le cas échéant.

En milieu basique

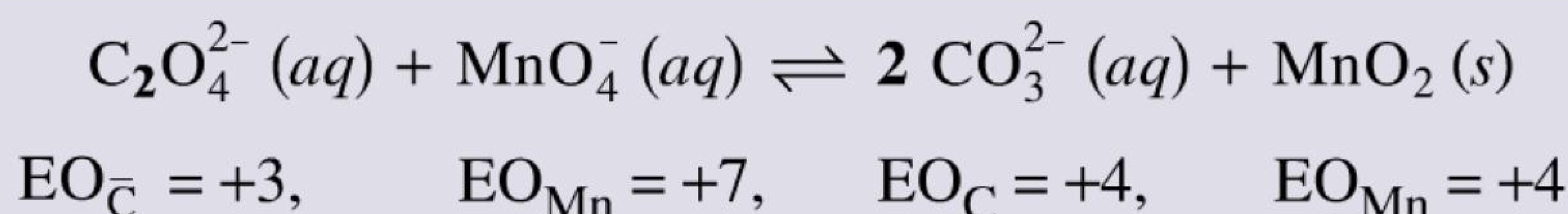
Considérons **l'oxydation de l'anion oxalate par le permanganate de potassium pour donner $CO_3^{2-}(aq)$ et MnO_2 solide.**

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Pour équilibrer cette réaction correctement, il convient d'(de) :

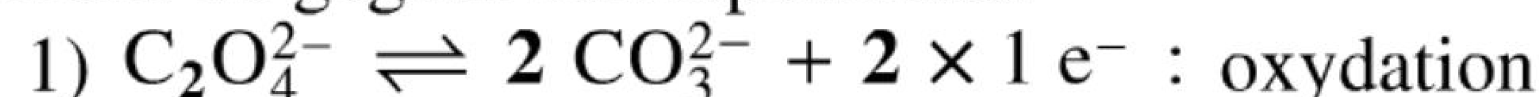
a. Identifier les états d'oxydation de tous les réactifs et de tous les produits et d'équilibrer les atomes qui changent d'état d'oxydation.



$$C_2O_4^{2-}\,(aq) + MnO_4^{-}\,(aq) \rightleftharpoons \mathbf{2}\ CO_3^{2-}\,(aq) + MnO_2\,(s)$$

$$EO_{\bar{C}} = +3, \quad EO_{Mn} = +7, \quad EO_{C} = +4, \quad EO_{Mn} = +4$$

b. Écrire séparément les équations d'oxydation et de réduction en indiquant les électrons perdus ou gagnés correspondants.

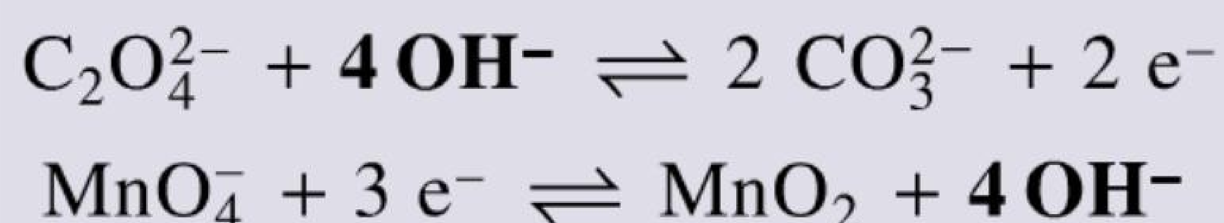


1) $C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons \mathbf{2}\ CO_3^{2-} + \mathbf{2} \times 1\ e^-$: oxydation



2) $MnO_4^- + 3\ e^- \rightleftharpoons MnO_2$: réduction

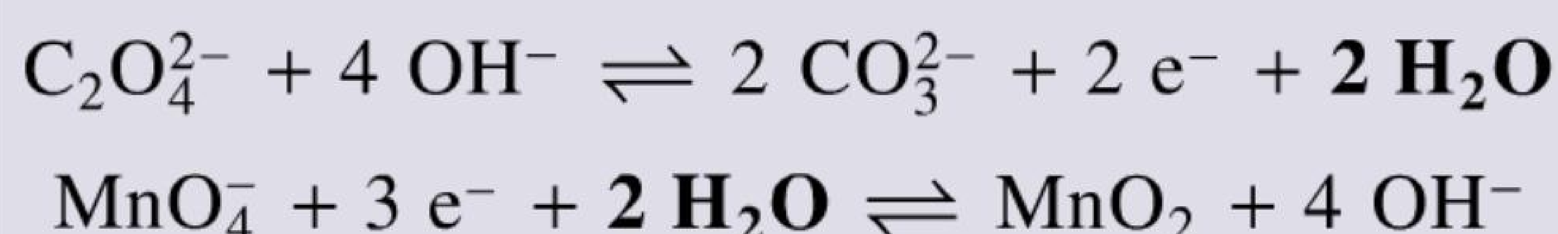
c. Équilibrer les charges par addition d'OH^-.



$$C_2O_4^{2-} + \mathbf{4\,OH^-} \rightleftharpoons 2\ CO_3^{2-} + 2\ e^-$$

$$MnO_4^- + 3\ e^- \rightleftharpoons MnO_2 + \mathbf{4\,OH^-}$$

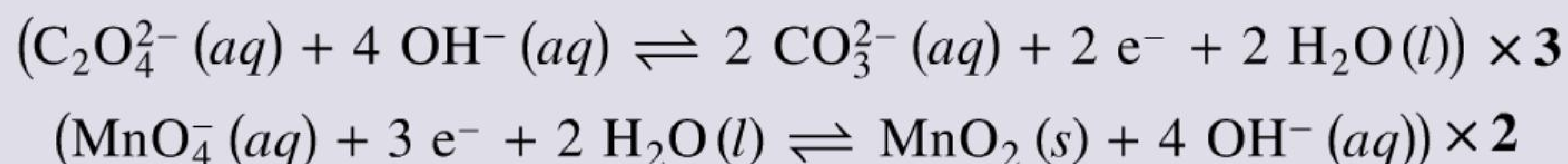
d. Équilibrer les atomes d'oxygène et d'hydrogène en utilisant H_2O.



$$C_2O_4^{2-} + 4\ OH^- \rightleftharpoons 2\ CO_3^{2-} + 2\ e^- + \mathbf{2\ H_2O}$$

$$MnO_4^- + 3\ e^- + \mathbf{2\ H_2O} \rightleftharpoons MnO_2 + 4\ OH^-$$

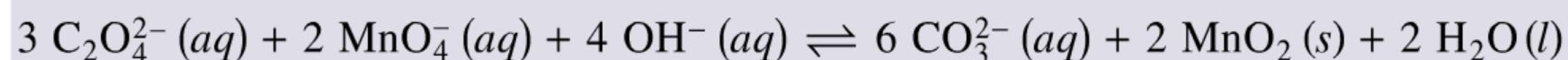
e. Multiplier les demi-réactions par des nombres entiers appropriés de manière à ce que le nombre d'électrons perdus soit égal au nombre d'électrons gagnés.



$$\left(C_2O_4^{2-}\,(aq) + 4\ OH^-\,(aq) \rightleftharpoons 2\ CO_3^{2-}\,(aq) + 2\ e^- + 2\ H_2O\,(l)\right) \times \mathbf{3}$$

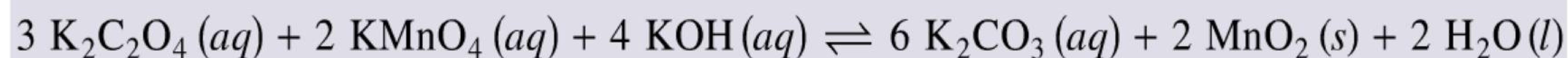
$$\left(MnO_4^-\,(aq) + 3\ e^- + 2\ H_2O\,(l) \rightleftharpoons MnO_2\,(s) + 4\ OH^-\,(aq)\right) \times \mathbf{2}$$

f. Combiner les réactions équilibrées pour obtenir la réaction ionique globale et simplifier si nécessaire.



$$3\ C_2O_4^{2-}\,(aq) + 2\ MnO_4^-\,(aq) + 4\ OH^-\,(aq) \rightleftharpoons 6\ CO_3^{2-}\,(aq) + 2\ MnO_2\,(s) + 2\ H_2O\,(l)$$

Dans notre exemple, la réaction s'effectue entre de l'oxalate de potassium, du permanganate de potassium, en présence d'hydroxyde de potassium. On termine par le bilan moléculaire complet de la réaction, qui peut s'écrire après avoir rajouté dans les deux membres les ions spectateurs K^+ :



$$3\ K_2C_2O_4\,(aq) + 2\ KMnO_4\,(aq) + 4\ KOH\,(aq) \rightleftharpoons 6\ K_2CO_3\,(aq) + 2\ MnO_2\,(s) + 2\ H_2O\,(l)$$

En milieu neutre

L'équilibrage d'une équation d'oxydo-réduction en milieu neutre selon cette méthode revient à appliquer les mêmes principes que ceux énoncés précédemment. Il faut néanmoins veiller, lors de l'équilibrage des charges, à ajouter obligatoirement les molécules d'eau dans le membre de gauche (on est en milieu neutre) et des ions H^+ ou OH^- dans le membre de droite. Ces derniers seront éventuellement simplifiés en fin de processus, lors de la combinaison des demi-équations.

Copyright © 2017 Dunod.

Méthode globale

Une autre méthode pour équilibrer une réaction d'oxydo-réduction qui s'effectue en milieux aqueux acide, basique ou neutre est la suivante. Cette méthode est intéressante car plus rapide si on doit résoudre un problème stœchiométrique et que seuls les coefficients stœchiométriques de l'équation bilan doivent être déterminés. Cependant, elle ne permet pas de déterminer les demi-équations.

Il s'agit d'appliquer, dans l'ordre, les règles suivantes :

a. Noter les EO des éléments, tracer les flèches d'oxydation et de réduction, trouver l'oxydant et le réducteur.

b. Tenir compte des indices affectant les éléments participant à l'oxydo-réduction.

c. Veiller à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même. Autrement dit, que le nombre EO montés par oxydation soit égal au nombre EO descendus par réduction.

d. Combler le déséquilibre de charges entre les deux membres en tenant compte du milieu réactionnel (acide, basique, neutre).

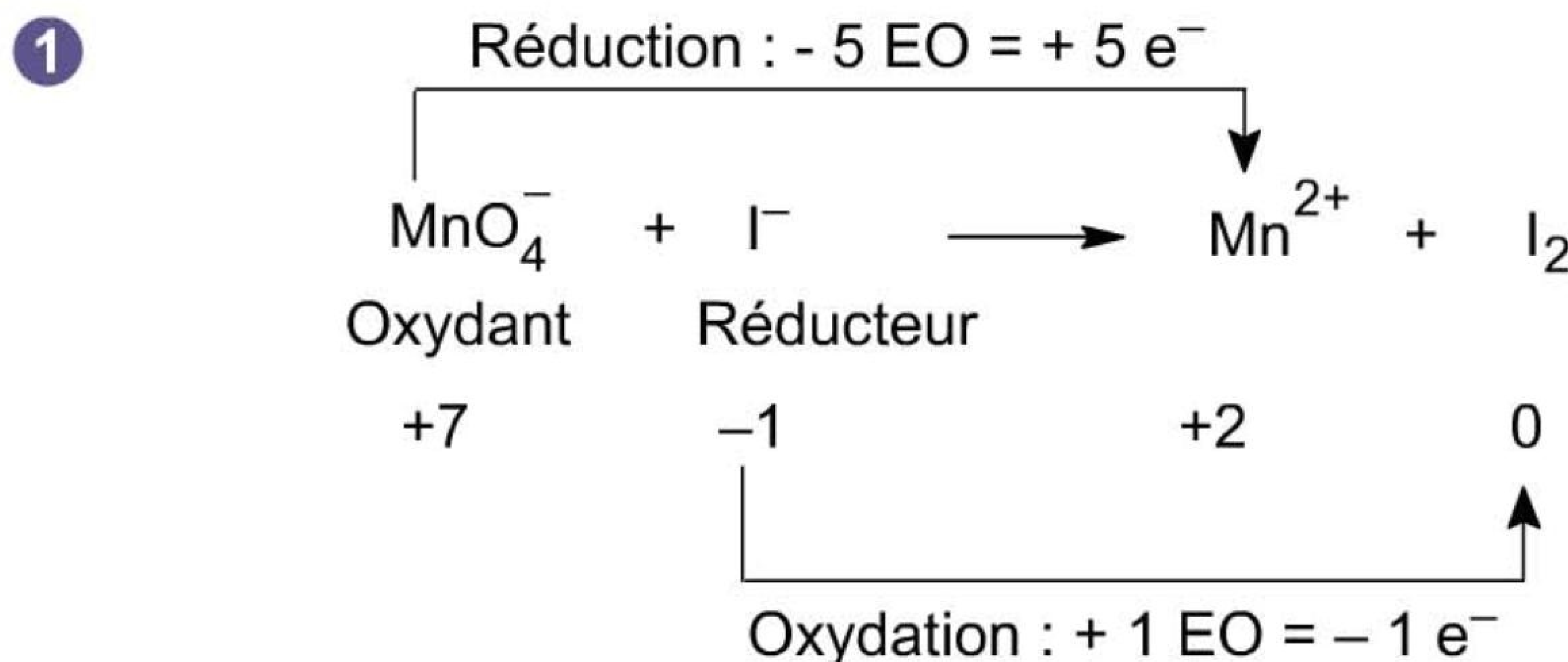
e. Ajouter, si nécessaire, des molécules H_2O dans l'un ou l'autre membre afin d'équilibrer les atomes O et H.

En milieu aqueux acide

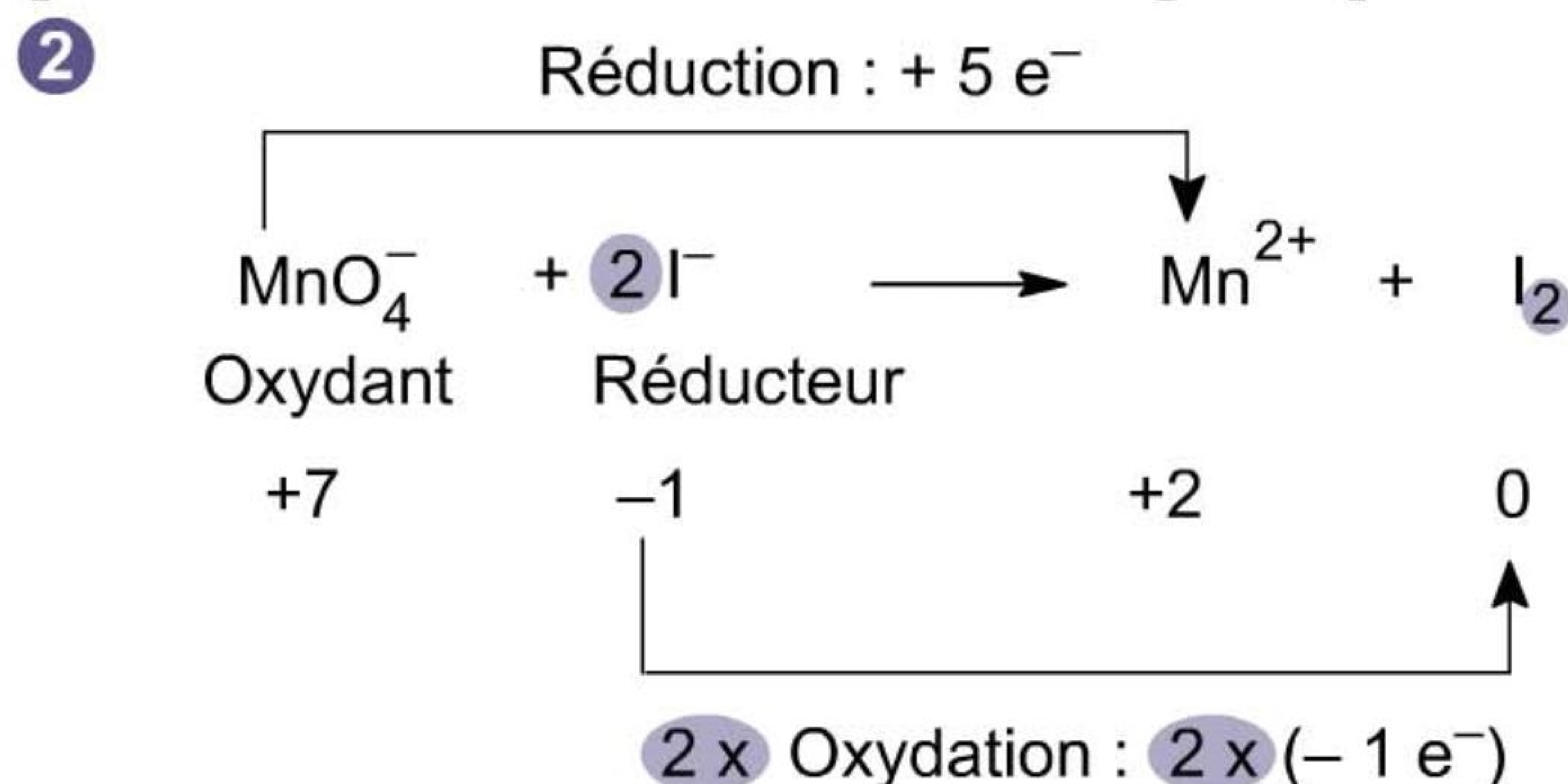
Considérons **la réaction entre des ions permanganate et des ions iodure qui génère des ions Mn^{2+} et du diiode**. Appliquons, dans l'ordre, les principes énoncés :

a. Trouver les états d'oxydation des éléments impliqués, tracer les flèches d'oxydation et de réduction, trouver l'oxydant et le réducteur.

L'atome de manganèse passe d'un état d'oxydation +7 (dans MnO_4^-) à un état d'oxydation +2 (dans Mn^{2+}), alors que l'atome d'iode passe d'un état d'oxydation –1 (dans I^-) à un état d'oxydation 0 (dans I_2).

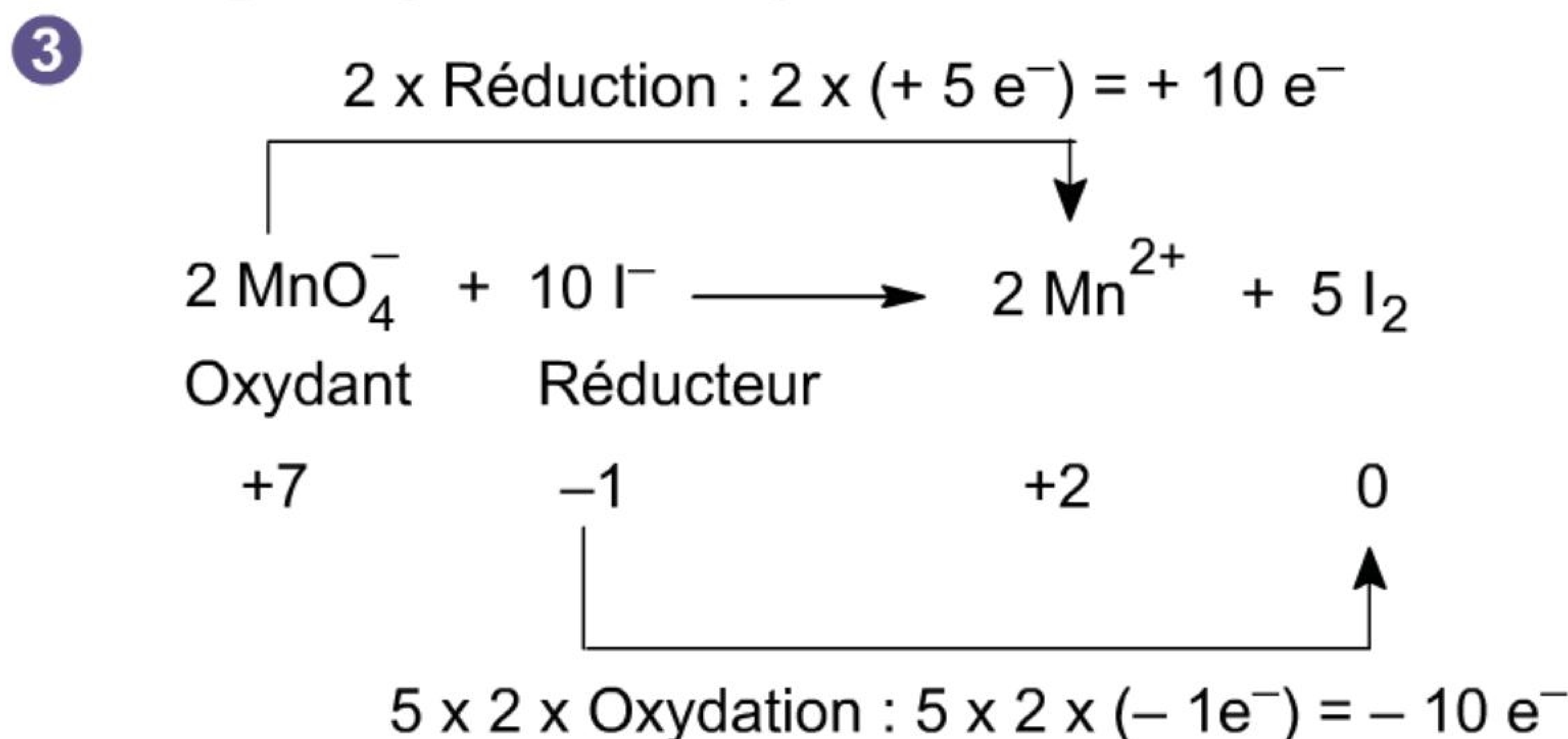


b. Tenir compte des indices affectant les éléments participant à l'oxydo-réduction.



Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

c. Veiller à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même. Autrement dit, que le nombre EO montés par oxydation soit égal au nombre EO descendus par réduction.



d. Combler le déséquilibre de charges entre les deux membres en tenant compte du milieu réactionnel.

Il y a 12 charges négatives dans le membre de gauche et 4 charges positives dans le membre de droite. Il faut donc ajouter 16 charges positives dans le membre de gauche. Comme la réaction s'effectue en milieu acide, il faudra ajouter 16 H^+. L'équation ionique devient donc :

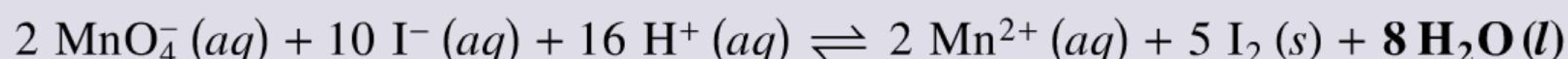


$$\mathbf{16\,H^+} + 2\,MnO_4^- + 10\,I^- \rightleftharpoons 2\,Mn^{2+} + 5\,I_2$$

e. Ajouter, si nécessaire, des molécules H_2O dans l'un ou l'autre membre afin d'équilibrer les atomes O et H.

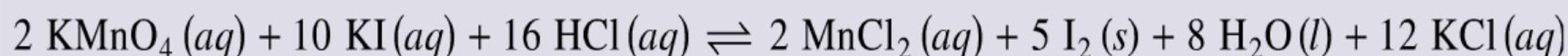
Il y a 16 atomes d'hydrogène et 8 atomes d'oxygène dans le membre de gauche. Il n'y a aucun atome d'hydrogène et aucun atome d'oxygène dans le membre de droite. Il faut donc ajouter 8 molécules d'H_2O dans le membre de droite.

Soit l'équation ionique bilan :



$$2\,MnO_4^-\,(aq) + 10\,I^-\,(aq) + 16\,H^+\,(aq) \rightleftharpoons 2\,Mn^{2+}\,(aq) + 5\,I_2\,(s) + \mathbf{8\,H_2O\,(\mathit{l})}$$

Dans notre exemple, la réaction s'effectue avec du permanganate de potassium et de l'iodure de potassium, en présence de chlorure d'hydrogène. Après avoir rajouté les ions spectateurs dans les deux membres, on obtient l'équation moléculaire :



$$2\,KMnO_4\,(aq) + 10\,KI\,(aq) + 16\,HCl\,(aq) \rightleftharpoons 2\,MnCl_2\,(aq) + 5\,I_2\,(s) + 8\,H_2O\,(l) + 12\,KCl\,(aq)$$

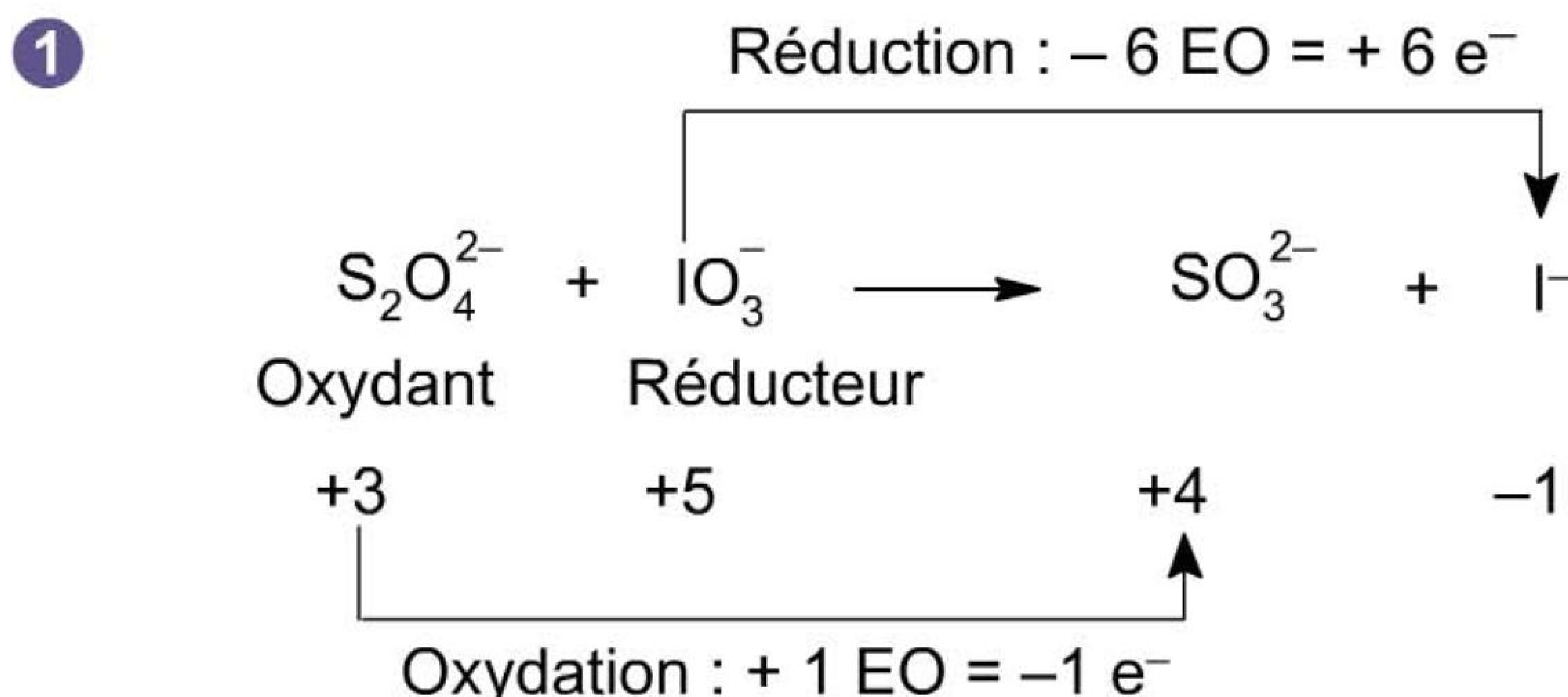
En milieu aqueux basique

Considérons **la réaction entre des ions $S_2O_4^{2-}$ et des ions IO_3^- qui génère des ions sulfite et des ions iodure**. Appliquons, dans l'ordre, les principes suivants :

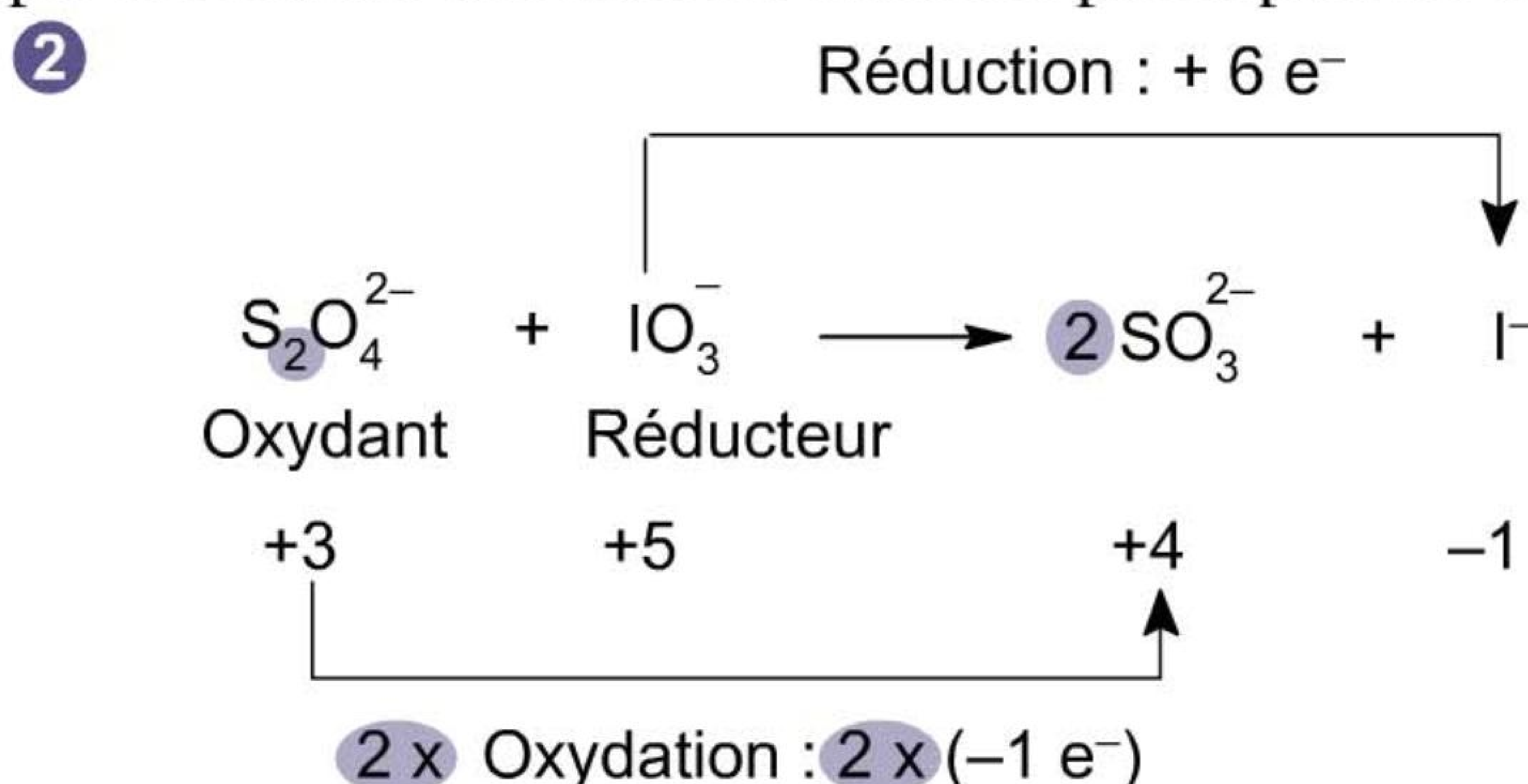
a. Trouver les états d'oxydation des éléments impliqués, tracer les flèches d'oxydation et de réduction, trouver l'oxydant et le réducteur.

Chaque atome de soufre passe d'un état d'oxydation +3 (dans $S_2O_4^{2-}$) à un état d'oxydation +4 (dans SO_3^{2-}), alors que l'atome d'iode passe d'un état d'oxydation +5 (dans IO_3^-) à un état d'oxydation –1 (dans I^-).

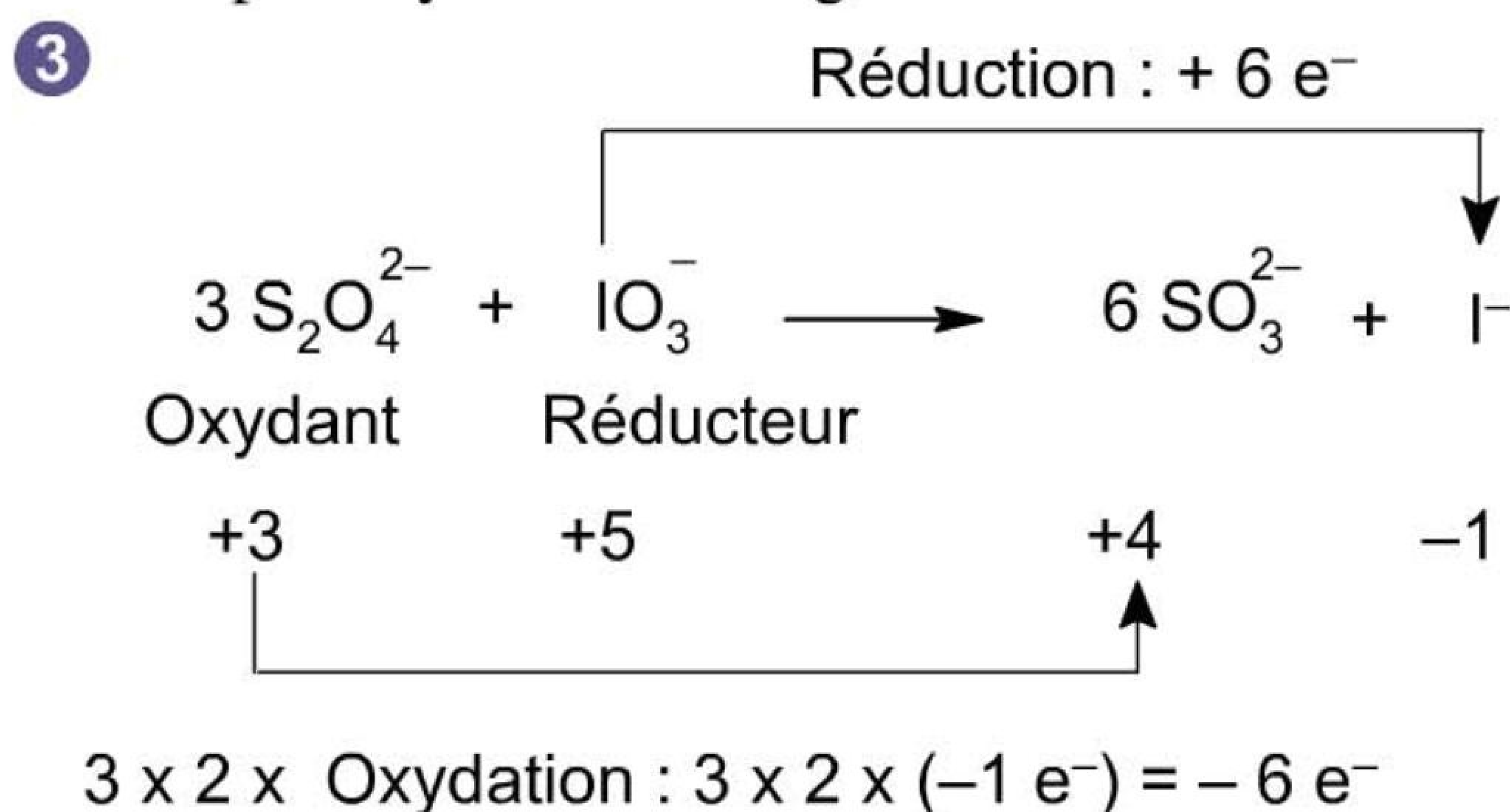
Copyright © 2017 Dunod.



b. Tenir compte des indices affectant les éléments participant à l'oxydo-réduction.

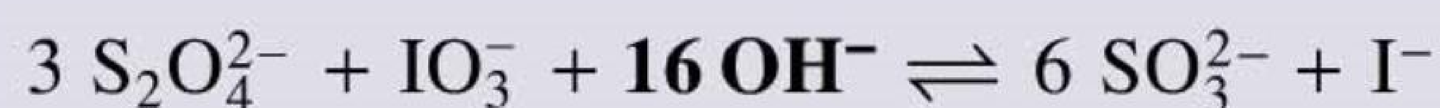


c. Veiller à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même. Autrement dit, que le nombre EO montés par oxydation soit égal au nombre EO descendus par réduction.



d. Combler le déséquilibre de charges entre les deux membres en tenant compte du milieu réactionnel.

Il y a 7 charges négatives dans le membre de gauche et 13 charges négatives dans le membre de droite. Il faut donc ajouter 6 charges négatives dans le membre de gauche. Comme la réaction s'effectue en milieu basique, il faudra ajouter 6 OH^-. L'équation ionique devient donc :



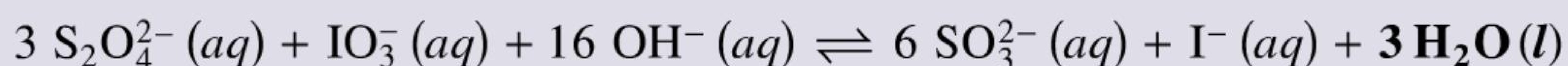
$$3\ S_2O_4^{2-} + IO_3^- + \mathbf{16\ OH^-} \rightleftharpoons 6\ SO_3^{2-} + I^-$$

e. Ajouter, si nécessaire, des molécules H_2O dans l'un ou l'autre membre afin d'équilibrer les atomes O et H.

Il y a 21 atomes d'oxygène et 6 atomes d'hydrogène dans le membre de gauche. Il y a 18 atomes d'oxygène et aucun atome d'hydrogène dans le membre de droite. Il faut donc ajouter 3 molécules d'H_2O dans le membre de droite.

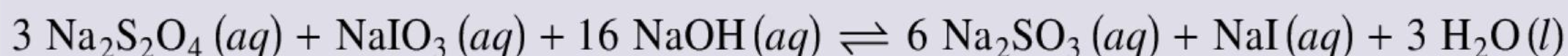
Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Soit l'équation ionique bilan :



$$3\ S_2O_4^{2-}\,(aq) + IO_3^-\,(aq) + 16\ OH^-\,(aq) \rightleftharpoons 6\ SO_3^{2-}\,(aq) + I^-\,(aq) + \mathbf{3\ H_2O\,(l)}$$

C'est-à-dire, sous forme moléculaire en présence de cations Na^+ :



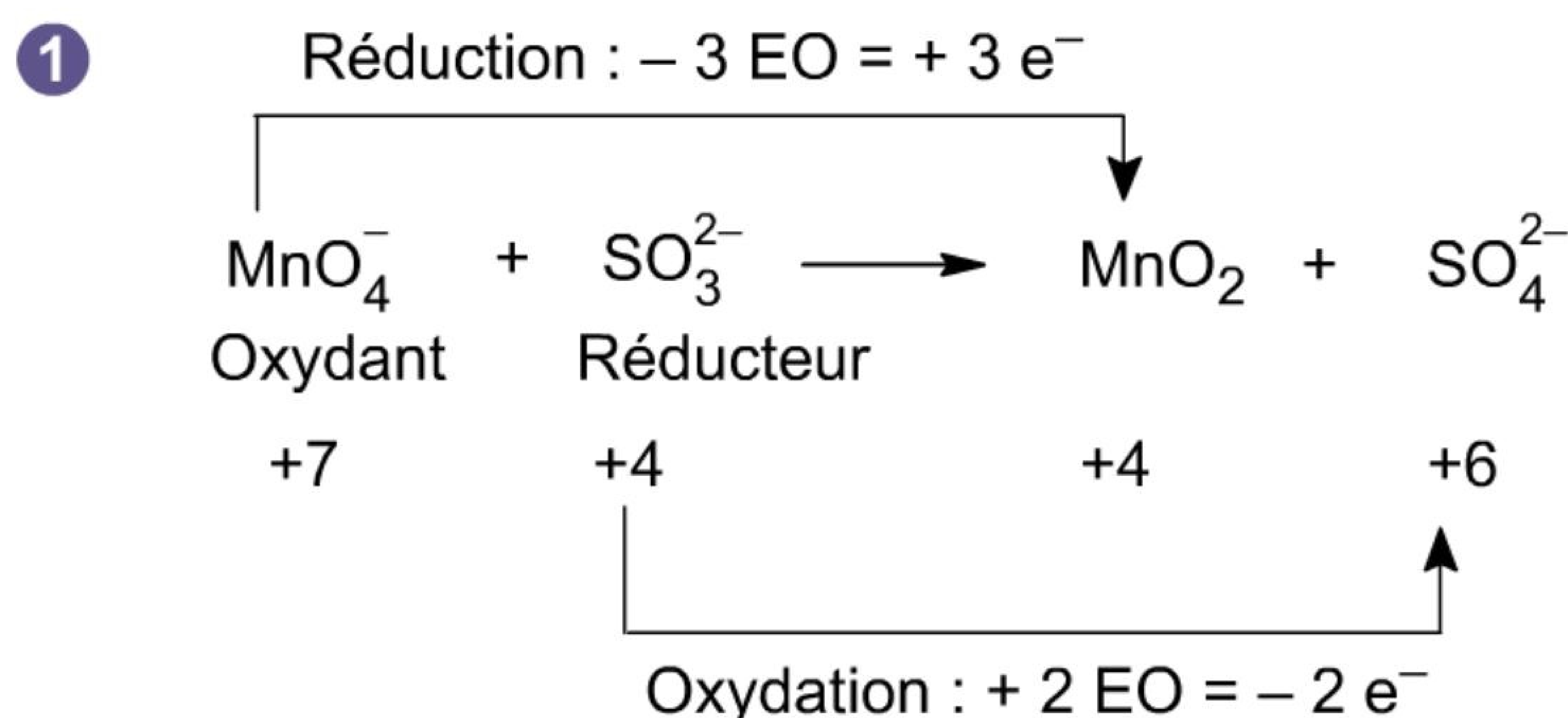
$$3\ Na_2S_2O_4\,(aq) + NaIO_3\,(aq) + 16\ NaOH\,(aq) \rightleftharpoons 6\ Na_2SO_3\,(aq) + NaI\,(aq) + 3\ H_2O\,(l)$$

En milieu aqueux neutre

Considérons **la réaction entre des ions permanganate et des ions sulfite qui génère du MnO_2 et des ions sulfate**. Appliquons, dans l'ordre, les principes énoncés :

a. Trouver les états d'oxydation des éléments impliqués, tracer les flèches d'oxydation et de réduction, trouver l'oxydant et le réducteur.

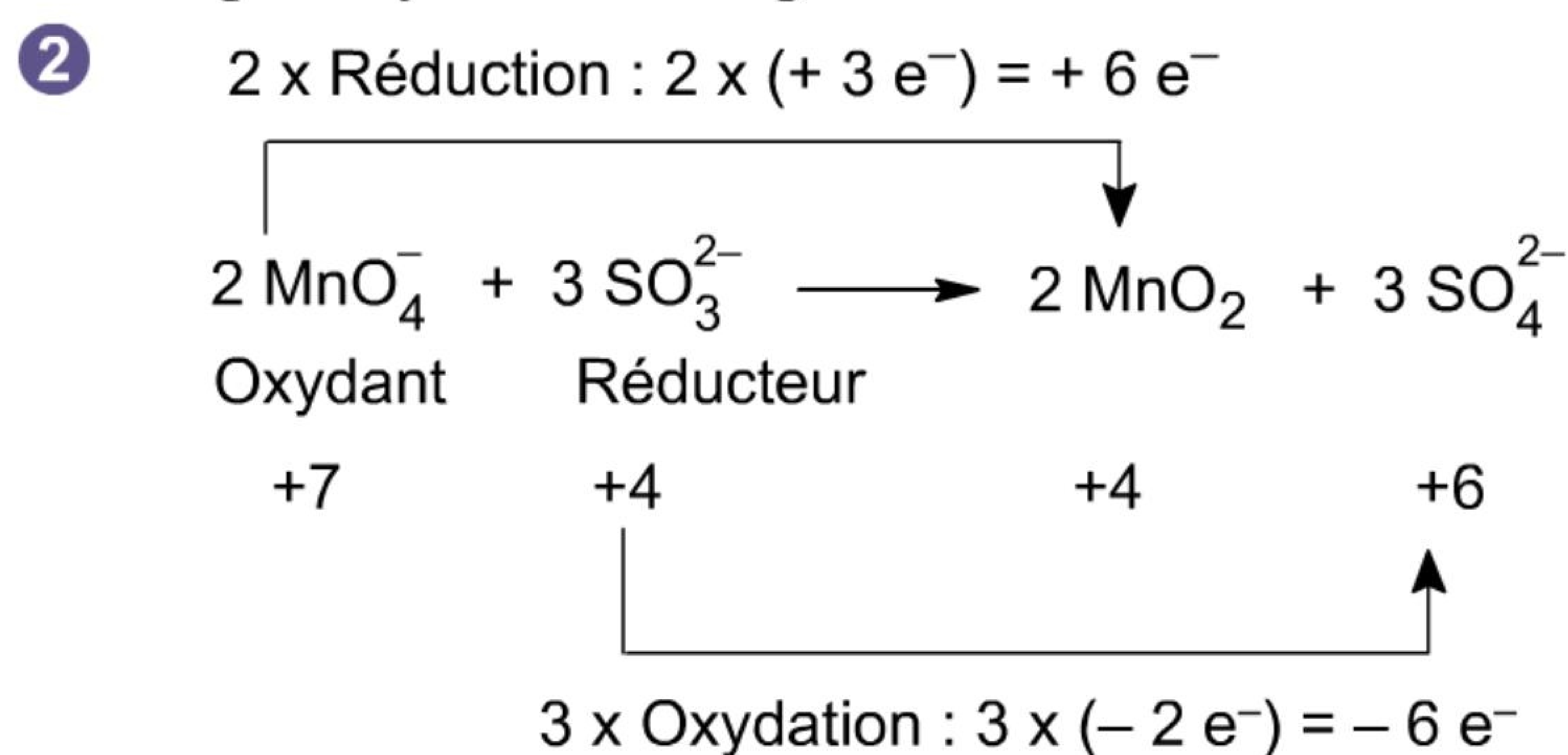
L'atome de manganèse passe d'un état d'oxydation +7 (dans MnO_4^-) à un état d'oxydation +4 (dans MnO_2), alors que l'atome de soufre passe d'un état d'oxydation +4 (dans SO_3^{2-}) à un état d'oxydation +6 (dans SO_4^{2-}).



b. Tenir compte des indices affectant les éléments participant à l'oxydo-réduction.

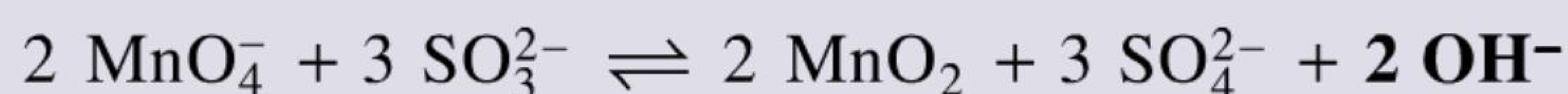
Dans notre exemple, l'indice affectant les éléments participant à l'oxydo-réduction est de 1.

c. Veiller à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même. Autrement dit, que le nombre EO montés par oxydation soit égal au nombre EO descendus par réduction.



d. Combler le déséquilibre de charges entre les deux membres en tenant compte du milieu réactionnel.

Il y a 8 charges négatives dans le membre de gauche et 6 charges négatives dans le membre de droite. Comme nous sommes en milieu neutre, on ne peut pas ajouter H^+ ou OH^- dans le membre de gauche. On peut par contre ajouter 2 OH^- dans le membre de droite pour équilibrer les charges. L'équation ionique devient donc :



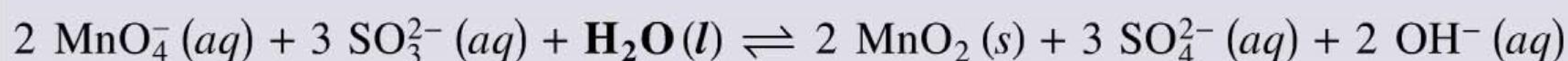
$$2\ MnO_4^- + 3\ SO_3^{2-} \rightleftharpoons 2\ MnO_2 + 3\ SO_4^{2-} + \mathbf{2\ OH^-}$$

Copyright © 2017 Dunod.

e. Ajouter, si nécessaire, des molécules H_2O dans l'un ou l'autre membre afin d'équilibrer les atomes O et H.

Il y a 17 atomes d'oxygène et aucun atome d'hydrogène dans le membre de gauche. Il y a 2 atomes d'hydrogène et 18 atomes d'oxygène dans le membre de droite. Il faut donc ajouter une molécule d'H_2O dans le membre de gauche.

Soit l'équation ionique bilan :



$$2\ MnO_4^- (aq) + 3\ SO_3^{2-} (aq) + \mathbf{H_2O}(\mathbf{l}) \rightleftharpoons 2\ MnO_2 (s) + 3\ SO_4^{2-} (aq) + 2\ OH^- (aq)$$

C'est-à-dire, sous forme moléculaire en présence de cations K^+ :



$$2\ KMnO_4 (aq) + 3\ K_2SO_3 (aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ MnO_2 (s) + 3\ K_2SO_4 (aq) + 2\ KOH(aq)$$

Remarque

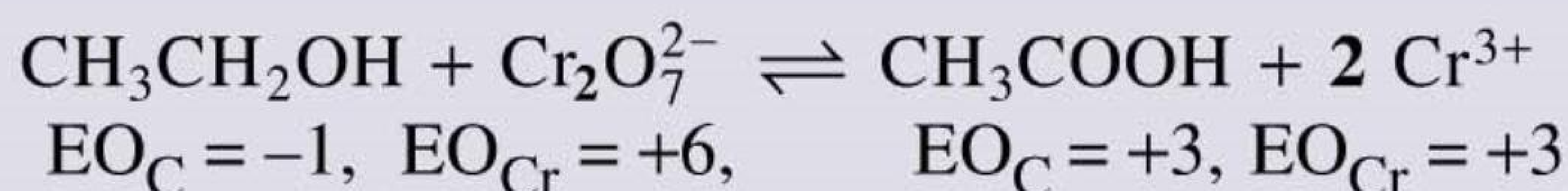
Pour équilibrer une réaction d'oxydo-réduction organique, il suffit d'appliquer l'une ou l'autre méthode. Le fait de considérer des molécules organiques ne change rien : il s'agit d'une réaction rédox comme une autre !

Considérons par exemple la réaction ayant lieu dans un appareil d'alcootest entre de l'éthanol et des ions dichromate en milieu acide pour générer de l'acide éthanoïque et des ions Cr^{3+}.

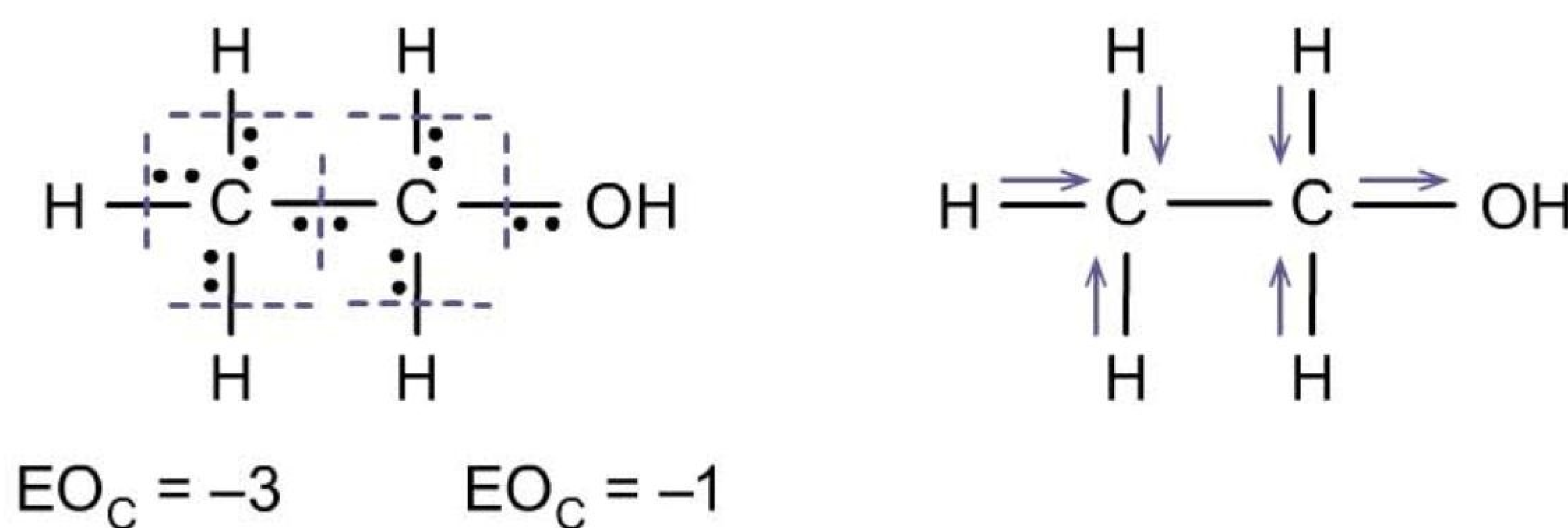
Méthode par demi-équations

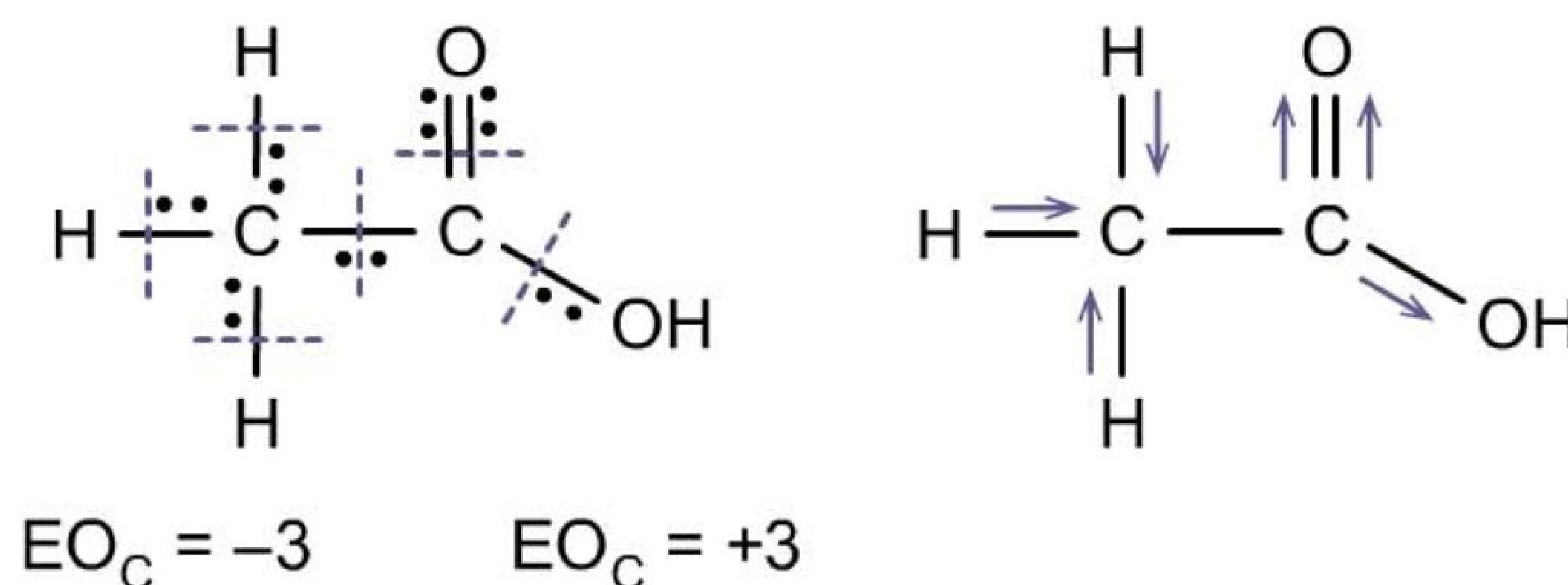
Pour équilibrer cette réaction correctement, il convient de :

a. Identifier les espèces qui sont oxydées et celles qui sont réduites en considérant les états d'oxydation de tous les réactifs et de tous les produits.



$$CH_3CH_2OH + Cr_\mathbf{2}O_7^{2-} \rightleftharpoons CH_3COOH + \mathbf{2}\ Cr^{3+}$$
$$EO_C = -1,\ EO_{Cr} = +6, \qquad EO_C = +3,\ EO_{Cr} = +3$$





b. Écrire séparément les équations d'oxydation et de réduction en indiquant les électrons perdus ou gagnés correspondants.

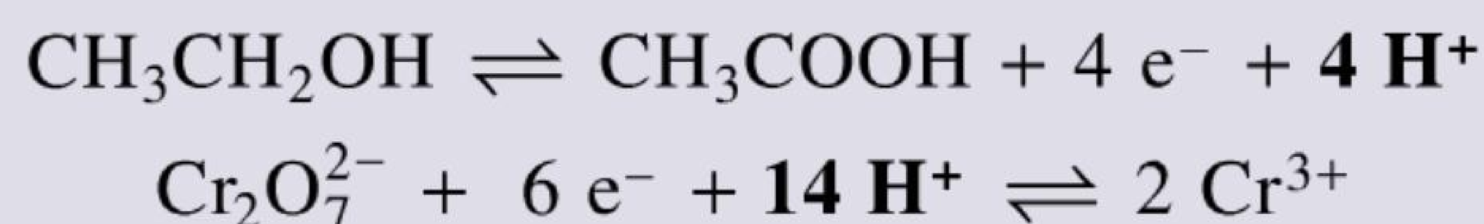


1) $CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOH + 4\ e^-$: oxydation

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

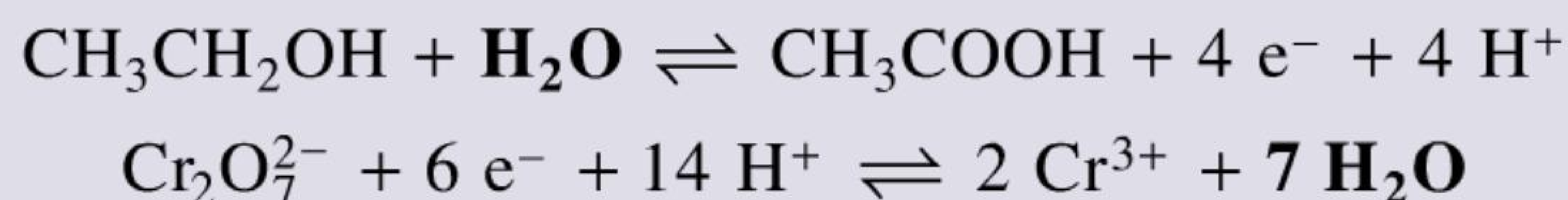
2) $Cr_2O_7^{2-} + \mathbf{2} \times 3\ e^- \rightleftharpoons \mathbf{2}\ Cr^{3+}$: réduction

c. Équilibrer les charges en utilisant H^+.



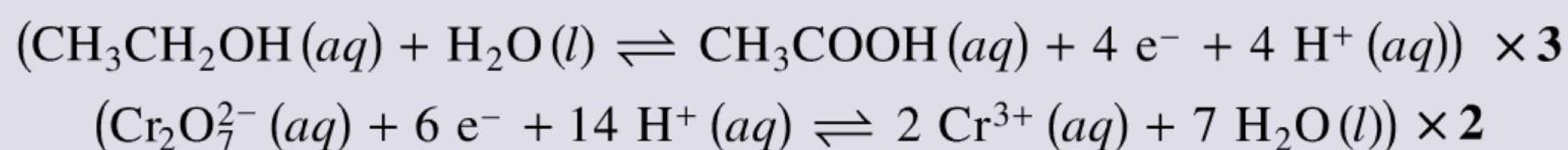
$$CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOH + 4\ e^- + \mathbf{4\ H^+}$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^- + \mathbf{14\ H^+} \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+}$$

d. Équilibrer les atomes d'oxygène et d'hydrogène en utilisant H_2O.



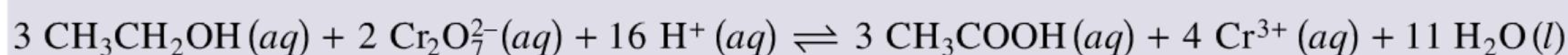
$$CH_3CH_2OH + \mathbf{H_2O} \rightleftharpoons CH_3COOH + 4\ e^- + 4\ H^+$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^- + 14\ H^+ \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+} + \mathbf{7\ H_2O}$$

e. Multiplier les demi-réactions par des nombres entiers appropriés de manière à ce que le nombre d'électrons perdus lors de l'oxydation soit égal au nombre d'électrons gagnés lors de la réduction.



$$(CH_3CH_2OH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons CH_3COOH\,(aq) + 4\ e^- + 4\ H^+\,(aq)) \ \times \mathbf{3}$$
$$(Cr_2O_7^{2-}\,(aq) + 6\ e^- + 14\ H^+\,(aq) \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+}\,(aq) + 7\ H_2O\,(l)) \times \mathbf{2}$$

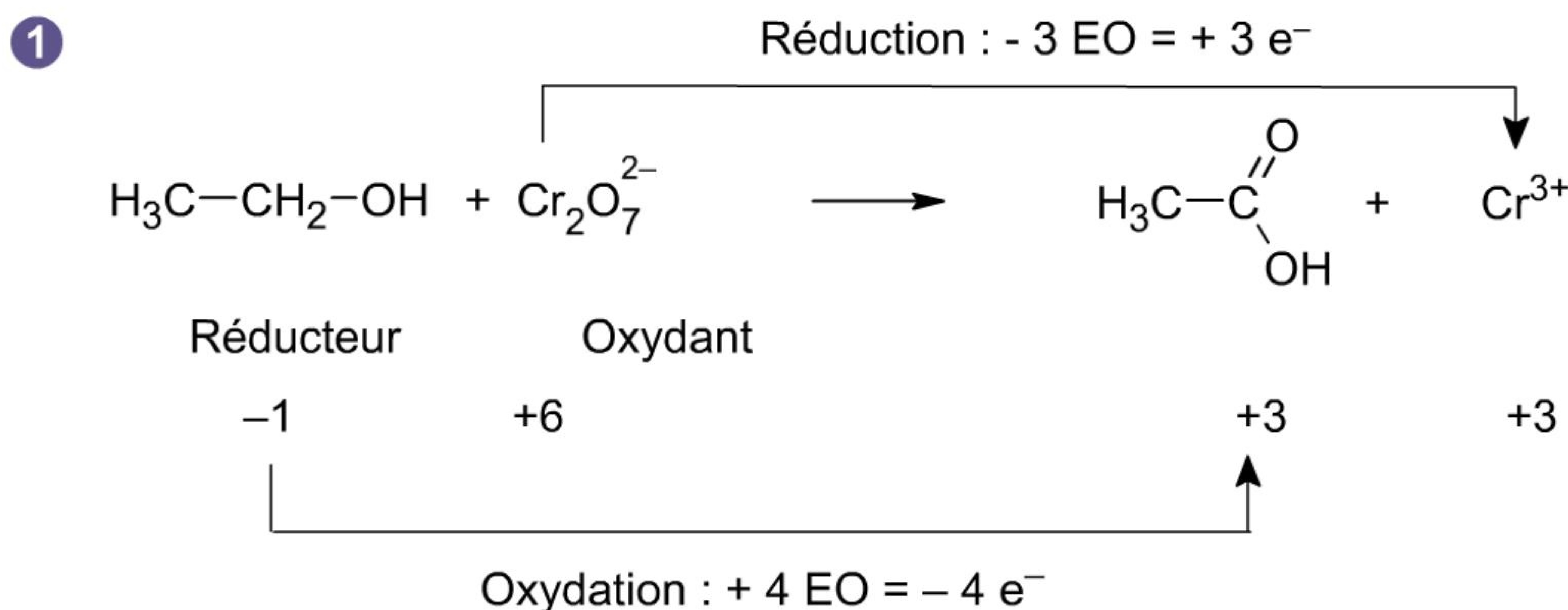
f. Combiner les réactions équilibrées pour obtenir l'équation ionique globale.



$$3\ CH_3CH_2OH\,(aq) + 2\ Cr_2O_7^{2-}(aq) + 16\ H^+\,(aq) \rightleftharpoons 3\ CH_3COOH\,(aq) + 4\ Cr^{3+}\,(aq) + 11\ H_2O\,(l)$$

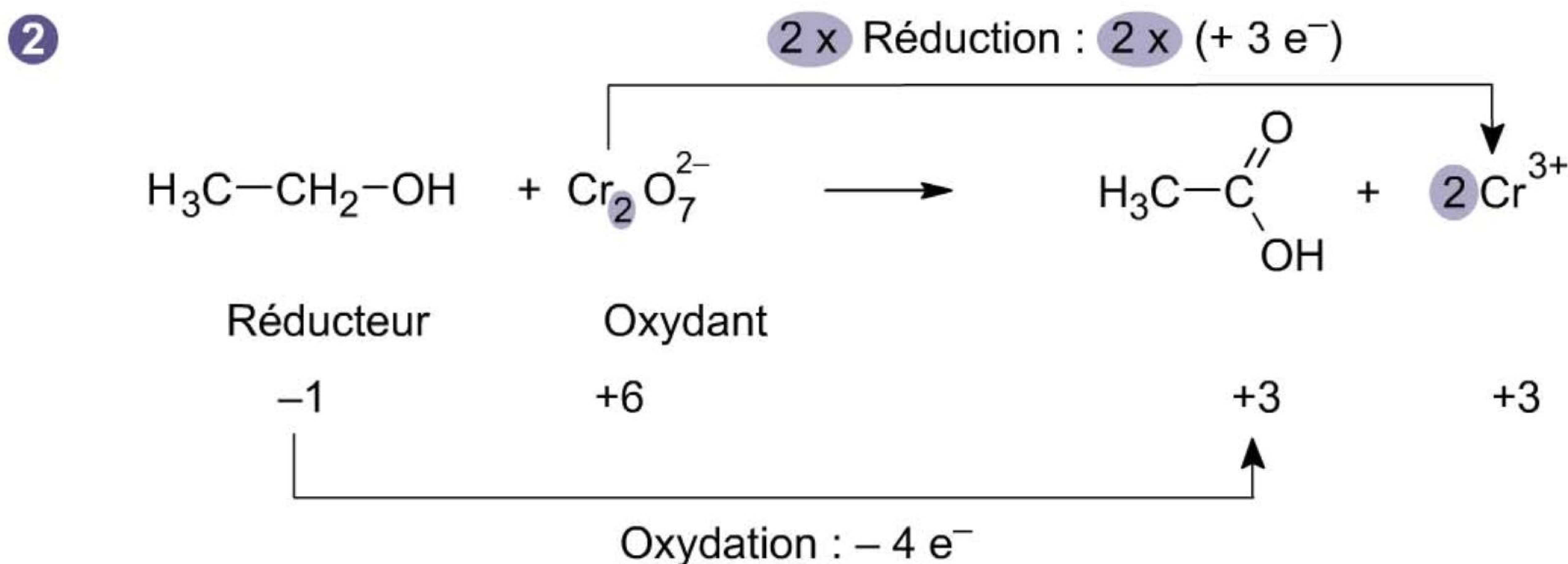
Méthode globale

Dans la réaction proposée, l'atome de carbone passe d'un état d'oxydation –1 (dans l'éthanol) à un état d'oxydation +3 (dans l'acide éthanoïque), alors que l'élément chrome passe d'un état d'oxydation +6 (dans $Cr_2O_7^{2-}$) à un état d'oxydation +3 (dans Cr^{3+}).

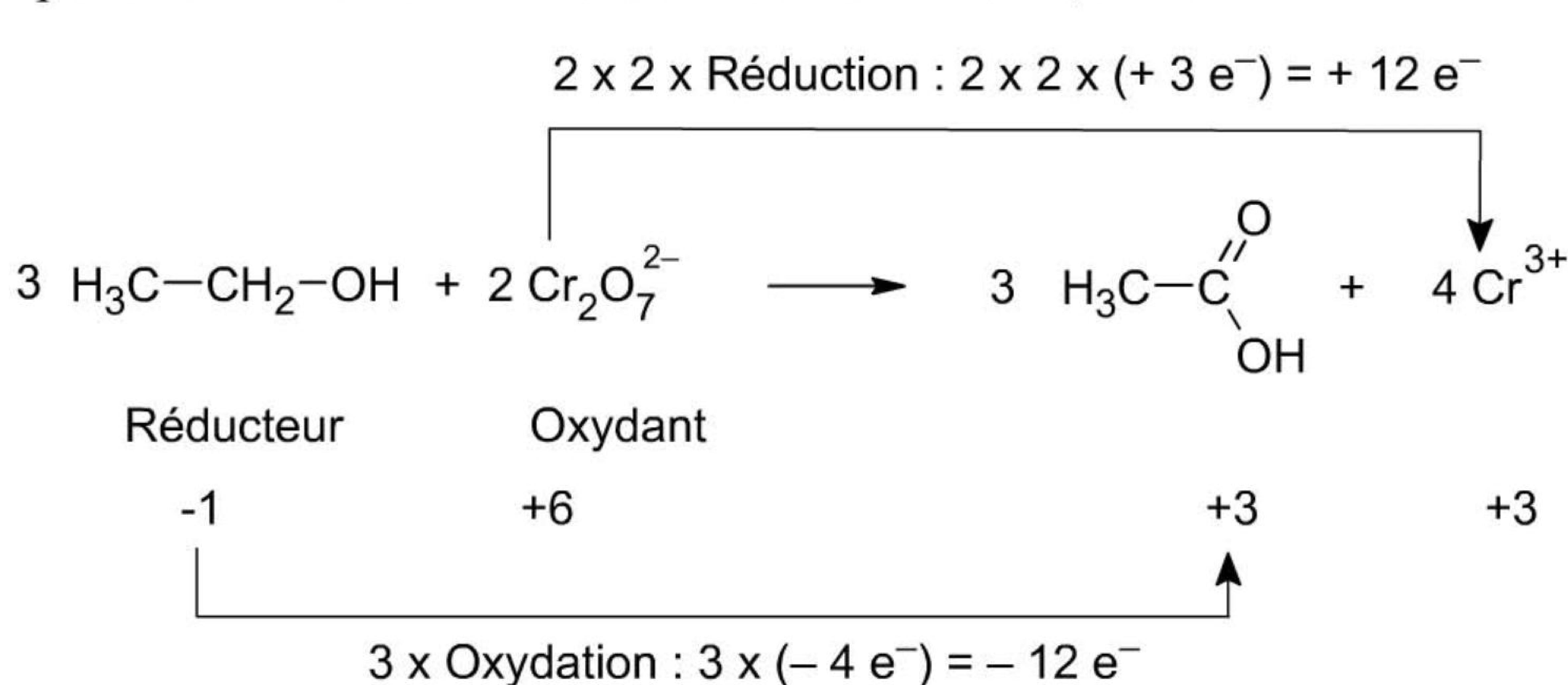


Copyright © 2017 Dunod.

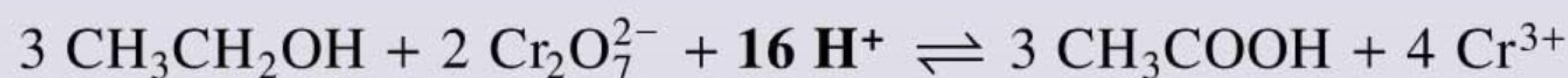
Si on tient compte des indices affectant l'atome de chrome dans le membre de gauche, il vient :



Pour que le nombre d'électrons transférés soit le même, il vient :



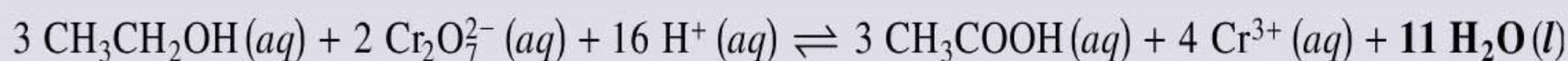
Comblons le déséquilibre de charges entre les deux membres en tenant compte du milieu réactionnel. Il y a 4 charges négatives dans le membre de gauche et 12 charges positives dans le membre de droite. Comme la réaction s'effectue en milieu acide, il faudra ajouter 16 H^+ dans le membre de gauche. L'équation ionique devient donc :



$$3\ CH_3CH_2OH + 2\ Cr_2O_7^{2-} + \mathbf{16\ H^+} \rightleftharpoons 3\ CH_3COOH + 4\ Cr^{3+}$$

Dans cette équation, il y a 17 atomes d'oxygène et 34 atomes d'hydrogène dans le membre de gauche. Il y a 6 atomes d'oxygène et 12 atomes d'hydrogène dans le membre de droite. Il faut donc ajouter 11 molécules d'H_2O dans le membre de droite.

Soit l'équation ionique équilibrée :



$$3\ CH_3CH_2OH(aq) + 2\ Cr_2O_7^{2-}(aq) + 16\ H^+(aq) \rightleftharpoons 3\ CH_3COOH(aq) + 4\ Cr^{3+}(aq) + \mathbf{11\ H_2O}(l)$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

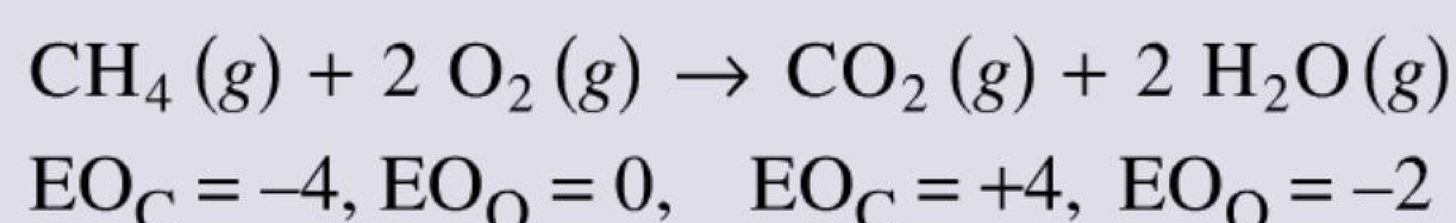
Oxydants et réducteurs de la vie courante

De nombreuses réactions d'oxydo-réduction font partie intégrante de notre vie courante.

• Le dioxygène (O_2) est, sans aucun doute, le plus important des oxydants dans la vie quotidienne. Il sert à oxyder les combustibles fossiles, corrode les métaux et permet de métaboliser les aliments qui assurent l'apport énergétique nécessaire à toute activité physique ou mentale de l'homme et de l'animal.

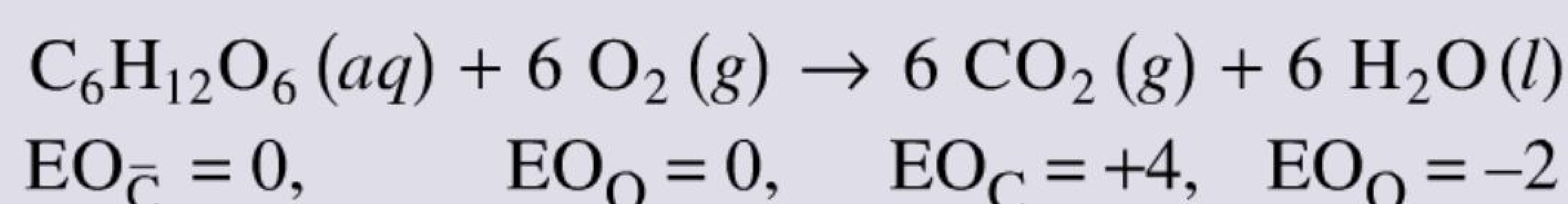
• Toutes les réactions de combustion sont des réactions d'oxydo-réduction :

– le méthane est oxydé par le dioxygène :



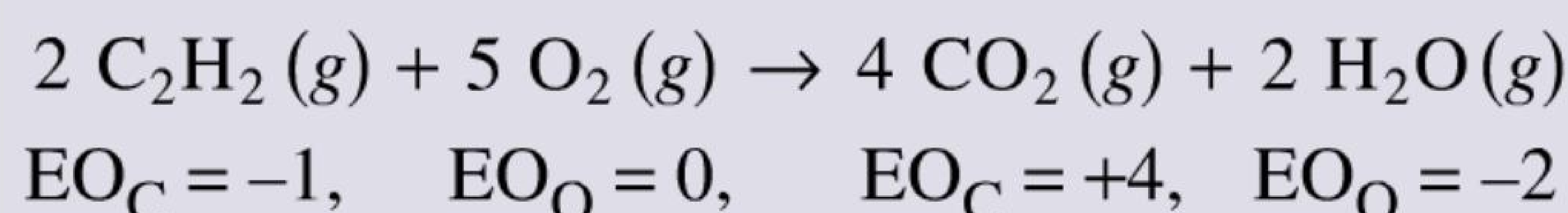
$$CH_4\,(g) + 2\ O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\ H_2O\,(g)$$
$$EO_C = -4,\ EO_O = 0,\quad EO_C = +4,\ EO_O = -2$$

– le glucose est oxydé par le dioxygène :



$$C_6H_{12}O_6\,(aq) + 6\ O_2\,(g) \rightarrow 6\ CO_2\,(g) + 6\ H_2O\,(l)$$
$$EO_{\bar{C}} = 0,\quad EO_O = 0,\quad EO_C = +4,\quad EO_O = -2$$

• Dans l'industrie, on utilise des chalumeaux oxyacétyléniques pour la soudure des métaux :

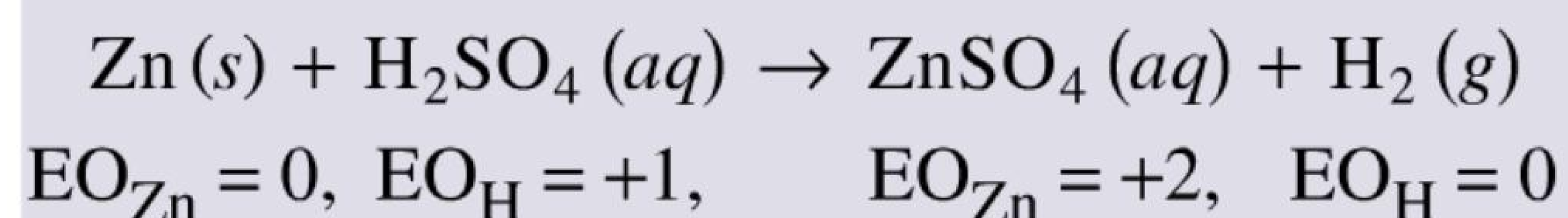


$$2\ C_2H_2\,(g) + 5\ O_2\,(g) \rightarrow 4\ CO_2\,(g) + 2\ H_2O\,(g)$$
$$EO_C = -1,\quad EO_O = 0,\quad EO_C = +4,\quad EO_O = -2$$

La chaleur libérée par cette combustion assure des températures élevées nécessaires à la fusion des deux métaux et à leur soudure.

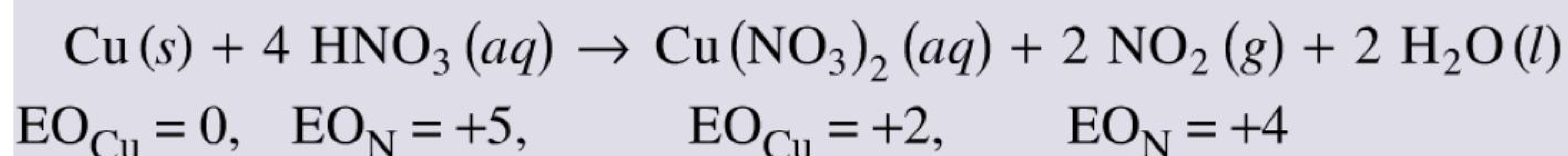
• De nombreux métaux réagissent avec des acides pour libérer un gaz comme $H_2(g)$, $NO_2(g)$…

– Le Zn(*s*) est oxydé par le sulfate d'hydrogène (communément appelé acide sulfurique) :



$$Zn\,(s) + H_2SO_4\,(aq) \rightarrow ZnSO_4\,(aq) + H_2\,(g)$$
$$EO_{Zn} = 0,\ EO_H = +1,\quad EO_{Zn} = +2,\quad EO_H = 0$$

– Le Cu(*s*) est oxydé par le nitrate d'hydrogène (communément appelé acide nitrique) :



$$Cu\,(s) + 4\ HNO_3\,(aq) \rightarrow Cu(NO_3)_2\,(aq) + 2\ NO_2\,(g) + 2\ H_2O\,(l)$$
$$EO_{Cu} = 0,\quad EO_N = +5,\quad EO_{Cu} = +2,\quad EO_N = +4$$

Parmi les agents **oxydants les plus courants**, on trouve aussi :

– le peroxyde d'hydrogène (communément appelé eau oxygénée) (H_2O_2) ;

– le dichlore (Cl_2) et ses dérivés (exemple dans les piscines :



$NaClO\,(aq) + NaCl\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow Cl_2\,(g) + 2\ NaOH\,(aq)$) ;

– l'anion permanganate (MnO_4^-) ;

– l'anion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) ;

– l'anion chromate (CrO_4^{2-}).

Ces ions sont généralement présents dans le milieu sous forme de sels alcalins.

Copyright © 2017 Dunod.

Notons qu'en milieu basique, l'ion chrome(III) forme un ion hydroxyde insoluble, $Cr(OH)_3$. La formation d'hydroxydes insolubles est souvent observée lorsqu'on fait réagir des composés métalliques (Fe, Cu, Ni…) en milieu basique.

Parmi les agents **réducteurs les plus courants**, on trouve :

– la plupart des métaux ;
– les ions sulfite (SO_3^{2-}) et hydrogénosulfite (HSO_3^-) ;
– l'ion oxalate ($C_2O_4^{2-}$) ;
– l'ion thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$).

Ces ions sont généralement proposés sous forme de sels alcalins.

Fiche 5

Piles et concept de réaction d'électrode

Une des caractéristiques les plus remarquables des réactions d'oxydo-réduction est le fait de pouvoir s'effectuer entre des réactifs qui ne sont pas directement mis en contact mais seulement réunis par un fil métallique dans un circuit, appelé **cellule galvanique** ou **pile voltaïque**. Il existe un grand nombre de piles différentes, mais le principe est toujours le même. Une pile est un dispositif dans lequel se produit une réaction d'oxydo-réduction **hors équilibre** mais spontanée, sans qu'il y ait de contact entre l'oxydant et le réducteur et qui produit un **courant électrique**. Le rôle majeur de l'électricité dans nos sociétés ne fait plus aucun doute : on l'utilise pour cuisiner, chauffer ou refroidir les habitations, faire fonctionner les ordinateurs, les télévisions, les moteurs, les robots ménagers…

Comment constituer une pile galvanique ?

Considérons la réaction chimique entre l'ion permanganate (MnO_4^-) et le cation Fe^{2+} en solution aqueuse.

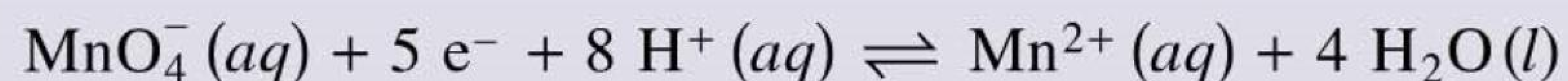
Si on mélange une solution aqueuse acide contenant des ions MnO_4^- et une solution aqueuse contenant des cations Fe^{2+} dans un bécher, on observe expérimentalement une décoloration de la solution violette de permanganate correspondant à la **réaction spontanée** suivante :

• L'oxydation du $Fe^{2+}(aq)$:



$$Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 1\ e^-$$

• La réduction de l'ion permanganate en présence d'acide :



$$MnO_4^-(aq) + 5\ e^- + 8\ H^+(aq) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$

En solution acide, les électrons sont immédiatement transférés du cation Fe^{2+} à l'ion MnO_4^-, selon la réaction ionique :



$$5\ Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) \rightleftharpoons 5\ Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$

Dans ces conditions, aucun courant électrique ne peut évidemment être récupéré.

Si on veut récupérer un courant électrique, il faut penser à séparer l'oxydation et la réduction, en construisant un dispositif appelé pile voltaïque :

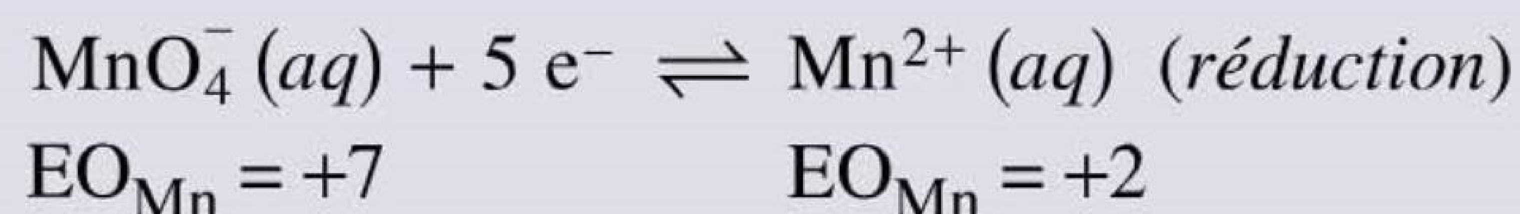
1. On introduit les couples rédox en solution dans des compartiments séparés de manière à ce que le transfert d'électrons ne puisse se faire directement.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

2. On place, dans un premier compartiment (par exemple un bécher), une solution aqueuse contenant du chlorure de fer(II) et du chlorure de fer(III). Dans un autre compartiment, on place une solution aqueuse contenant du chlorure de manganèse(II), du permanganate de potassium et du sulfate d'hydrogène.

Dans le premier bécher, on aura donc le couple $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$.

Dans le deuxième bécher :



$$MnO_4^-\,(aq) + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}\,(aq) \quad (\textit{réduction})$$
$$EO_{Mn} = +7 \qquad\qquad EO_{Mn} = +2$$

• On équilibre les charges en utilisant H^+.
• On équilibre les atomes d'oxygène en utilisant H_2O.



$$MnO_4^- + 5\,e^- + \mathbf{8\,H^+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + \mathbf{4\,H_2O}$$

Le couple $MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$ a donc besoin d'un apport de protons H^+ pour établir son bilan de charges. C'est la raison pour laquelle il faut introduire dans le compartiment contenant le chlorure de manganèse(II) et le permanganate de potassium un acide fort capable d'en libérer. On choisit généralement H_2SO_4.

3. Dans chaque compartiment, on introduit un matériel inerte (Pt ou C graphite), capable de « récupérer » ou de « distribuer » les électrons et appelé **électrode**. Au contact de la solution, cette électrode prend un **potentiel électrique**, qui est fonction du rapport des concentrations des espèces ioniques.

Remarque

Lorsque le couple rédox est constitué de deux ions, une électrode construite à l'aide d'un métal inerte est nécessaire. Par contre, si le couple comprend un métal solide dans ses deux composants, ce dernier peut servir d'électrode.

4. Les deux électrodes sont ensuite connectées par un **fil métallique** qui assure le passage des **électrons** d'un compartiment à l'autre. On utilise couramment un fil de cuivre, le cuivre étant un excellent conducteur d'électricité.

• On appelle **cathode**, l'électrode où se fait la **réduction**.
• On appelle **anode**, l'électrode où se fait l'**oxydation**.

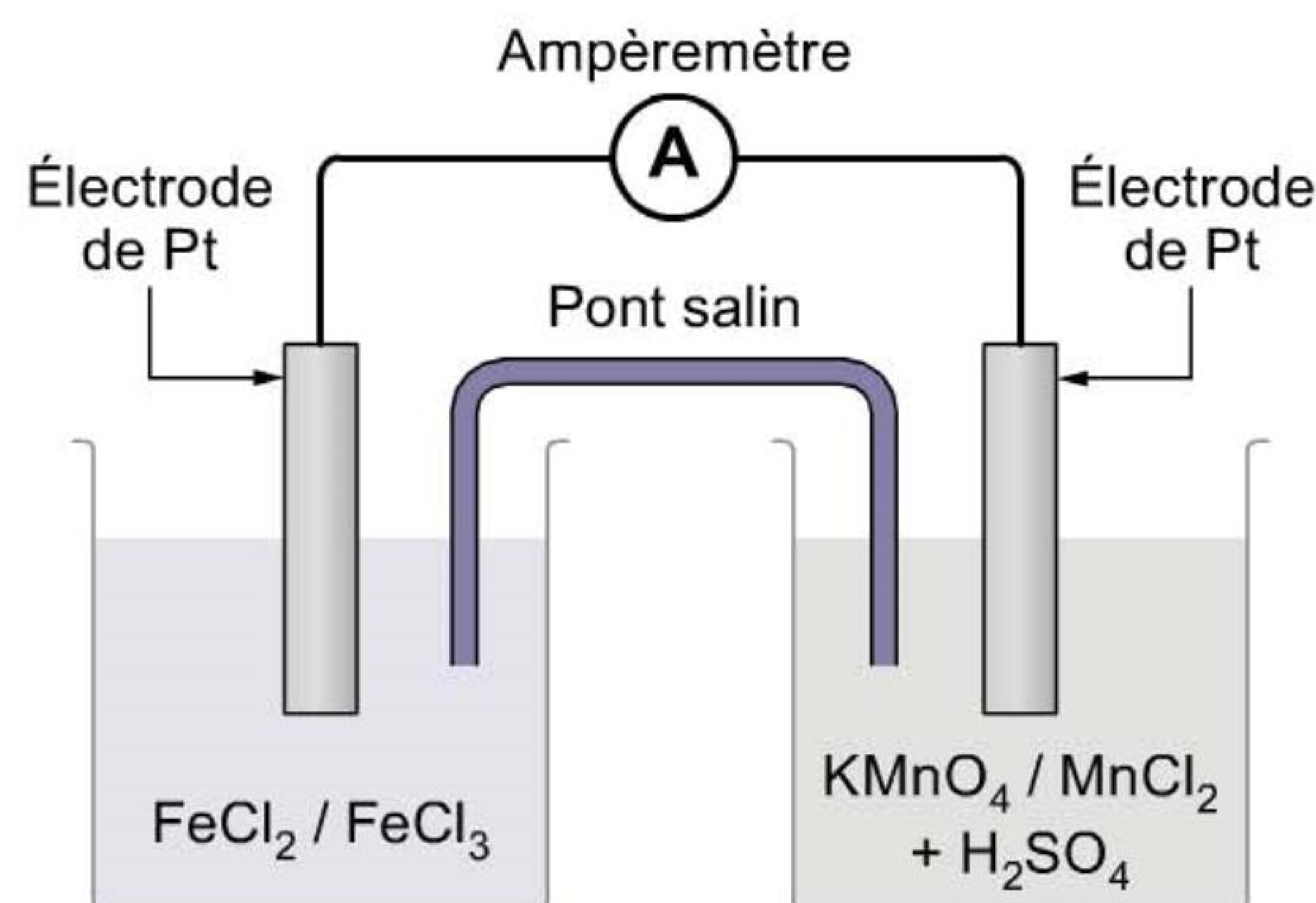
 **Aide mnémotechnique**

Les mots « cathode » et « réduction » commencent tous deux par une consonne, tandis que « anode » et « oxydation » commencent par une voyelle.

La solution et l'électrode d'un compartiment constituent un **demi-élément**. Deux demi-éléments connectés entre eux composent une pile voltaïque.

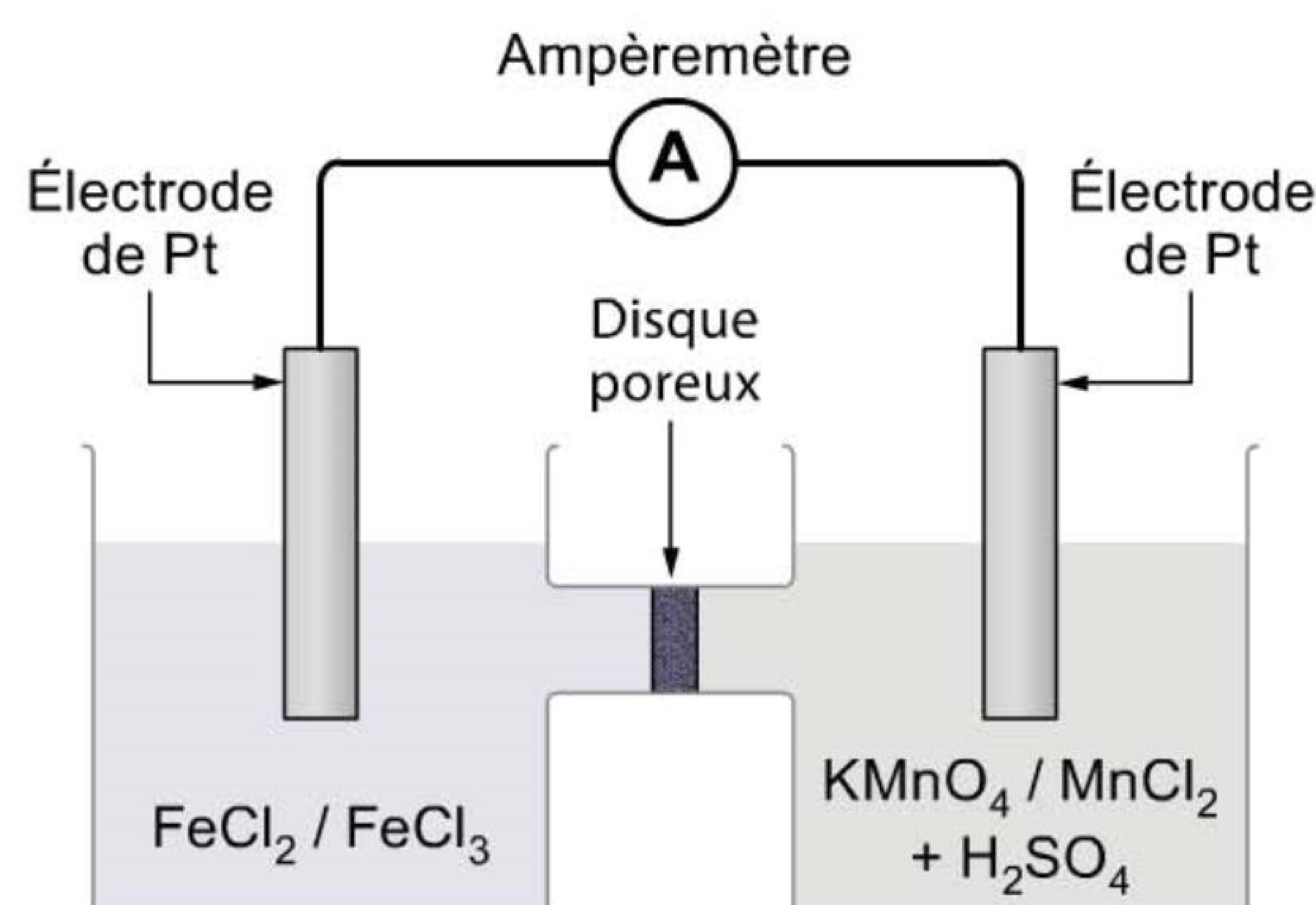
Néanmoins, bien que $Fe^{2+}(aq)$ puisse perdre des électrons et que $MnO_4^-(aq)$ puisse les récupérer, aucune réaction ne se produira dans le dispositif ci-dessus. En effet, il manque à celui-ci un élément essentiel : un **pont ionique** ou **pont salin**, qui assure la jonction entre les deux demi-éléments, comme le montre le schéma ci-après.

Copyright © 2017 Dunod.



Composition du pont salin :

Pour constituer un pont salin, on relie les deux solutions au moyen d'un tube courbe contenant une solution d'un électrolyte fort (généralement NH_4Cl ou KCl). On empêche l'écoulement de la solution du pont salin, soit en bouchant les deux extrémités par de la laine de verre, soit en utilisant, comme électrolyte du pont, un sel en solution dans une substance gélatineuse (agar-agar). On peut également utiliser un disque poreux.



Même dispositif que ci-dessus,
un disque poreux remplace le pont salin

Lorsque le pont salin est en place et que les deux électrodes métalliques sont raccordées, la preuve de passage du courant est fournie par un ampèremètre intercalé dans le circuit.

Rôles du pont salin :

Les rôles du pont salin sont de rétablir l'électroneutralité dans les deux compartiments de la pile et de fermer le circuit électrique. En effet, lorsqu'un cation Fe^{2+}, dans le compartiment de gauche, cède un électron à la surface de l'électrode de platine, la solution acquiert une charge positive supplémentaire : $Fe^{2+}\,(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}\,(aq) + 1\ e^-$

De même, si les électrons arrivent dans le compartiment de droite et sont captés par un ion permanganate, la solution va progressivement perdre des charges positives (on consomme 8 H^+ par mole de Mn^{2+} formé). Les deux compartiments n'étant plus électriquement neutres, les électrons ne passent plus et, très rapidement, la pile s'arrête de débiter du courant. Pour que le transfert d'électrons puisse se poursuivre, il faut rétablir l'**électroneutralité** dans les deux compartiments de la pile. C'est le rôle du pont salin :

- aussitôt qu'un ion $Fe^{2+}(aq)$ arrive à l'électrode pour y céder un électron (et se transformer en $Fe^{3+}(aq)$), la solution se charge positivement. Un ion négatif du pont ($Cl^-(aq)$ si le pont salin est constitué de KCl) migre vers la solution pour y rétablir l'électroneutralité ;

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

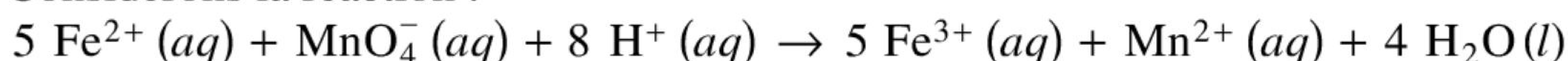
• dans l'autre compartiment, le déficit de charges positives résultant de la réduction de $MnO_4^-(aq)$ est immédiatement compensé par l'arrivée de cations positifs provenant du pont ($NH_4^+(aq)$ ou $K^+(aq)$).

L'électroneutralité étant rétablie à tout moment dans les deux compartiments, les électrons peuvent circuler de l'anode vers la cathode. La pile est alors capable de débiter un courant électrique.

Fiche 6

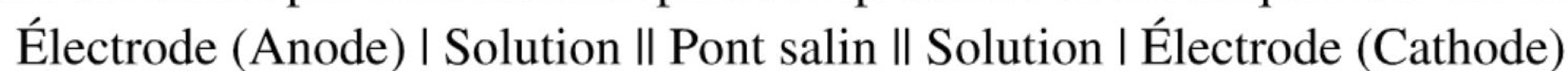
Représentation schématique d'une pile

Considérons la réaction :



$$5\ Fe^{2+}\ (aq) + MnO_4^-\ (aq) + 8\ H^+\ (aq) \rightarrow 5\ Fe^{3+}\ (aq) + Mn^{2+}\ (aq) + 4\ H_2O\,(l)$$

La pile actionnée par cette réaction peut se représenter schématiquement comme suit :



Électrode (Anode) | Solution || Pont salin || Solution | Électrode (Cathode)

Demi-élément OXYDATION Compartiment anodique	Demi-élément RÉDUCTION Compartiment cathodique

• Un trait vertical simple (|) indique les limites des différentes phases et sépare une électrode d'une solution aqueuse.

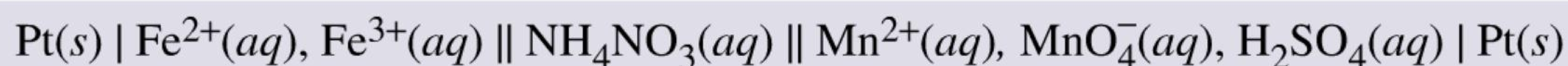
• Un double trait vertical (||) représente un pont salin ou une barrière poreuse qui sépare les deux demi-éléments.

• Dans de nombreux cas, on utilise une électrode qui ne participe pas à l'équilibre rédox. L'électrode inerte de platine (Pt) fournit simplement la surface sur laquelle s'établit un potentiel électrique. On peut aussi utiliser l'élément directement comme électrode : on peut plonger une plaque de Zn(*s*) dans une solution de $Zn^{2+}(aq)$ ou une plaque de Cu(*s*) dans une solution de $Cu^{2+}(aq)$.

• **Par convention, l'anode est présentée à gauche dans le schéma.**

• Les concentrations des solutions peuvent être également indiquées, de même que la pression des gaz.

Pour la pile actionnée par la réaction chimique ci-dessus :



$Pt(s)\ |\ Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq)\ ||\ NH_4NO_3(aq)\ ||\ Mn^{2+}(aq), MnO_4^-(aq), H_2SO_4(aq)\ |\ Pt(s)$

À l'anode, a lieu l'oxydation, c'est-à-dire une perte d'électrons.

À la cathode, a lieu la réduction, c'est-à-dire un gain d'électrons.

Par conséquent, les électrons migrent de l'anode vers la cathode.

En chimie, par convention, le sens du courant électrique est l'inverse de celui des électrons.

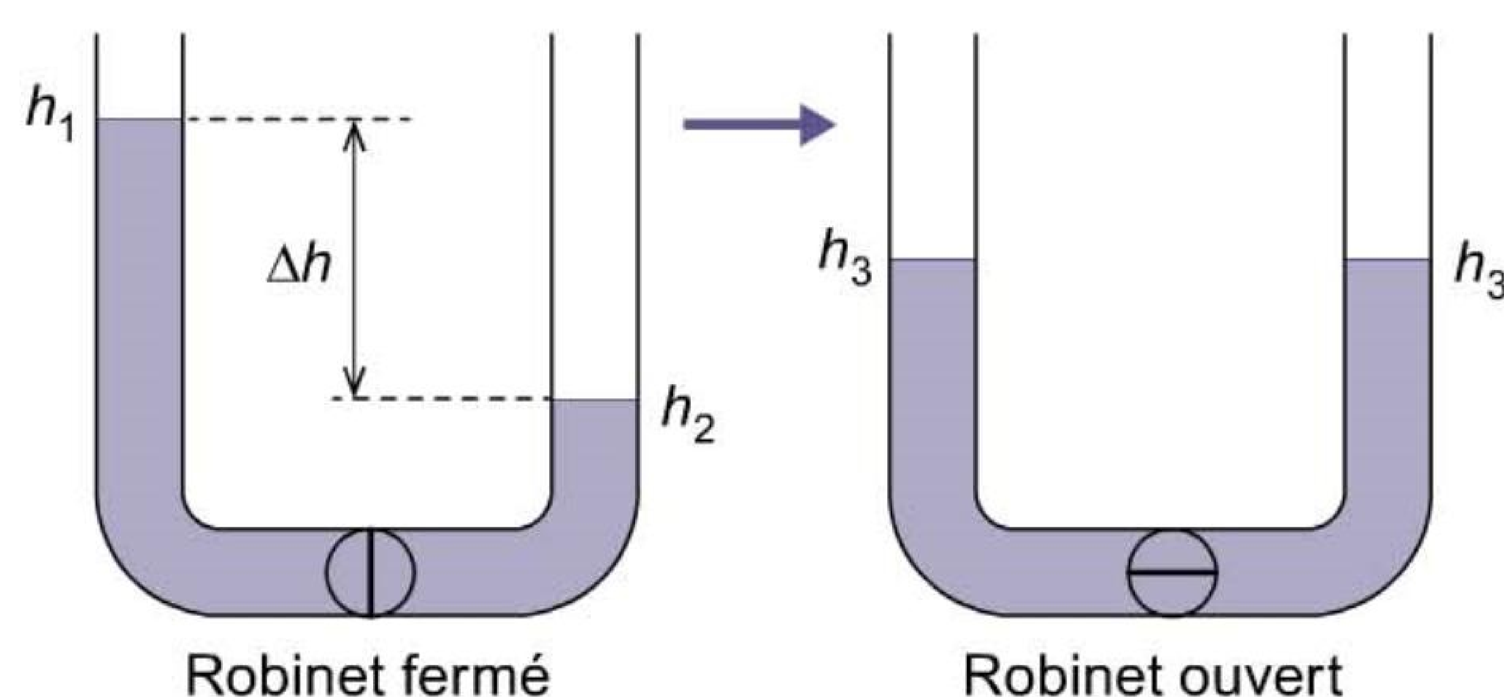
Fiche 7

Aspect quantitatif des piles

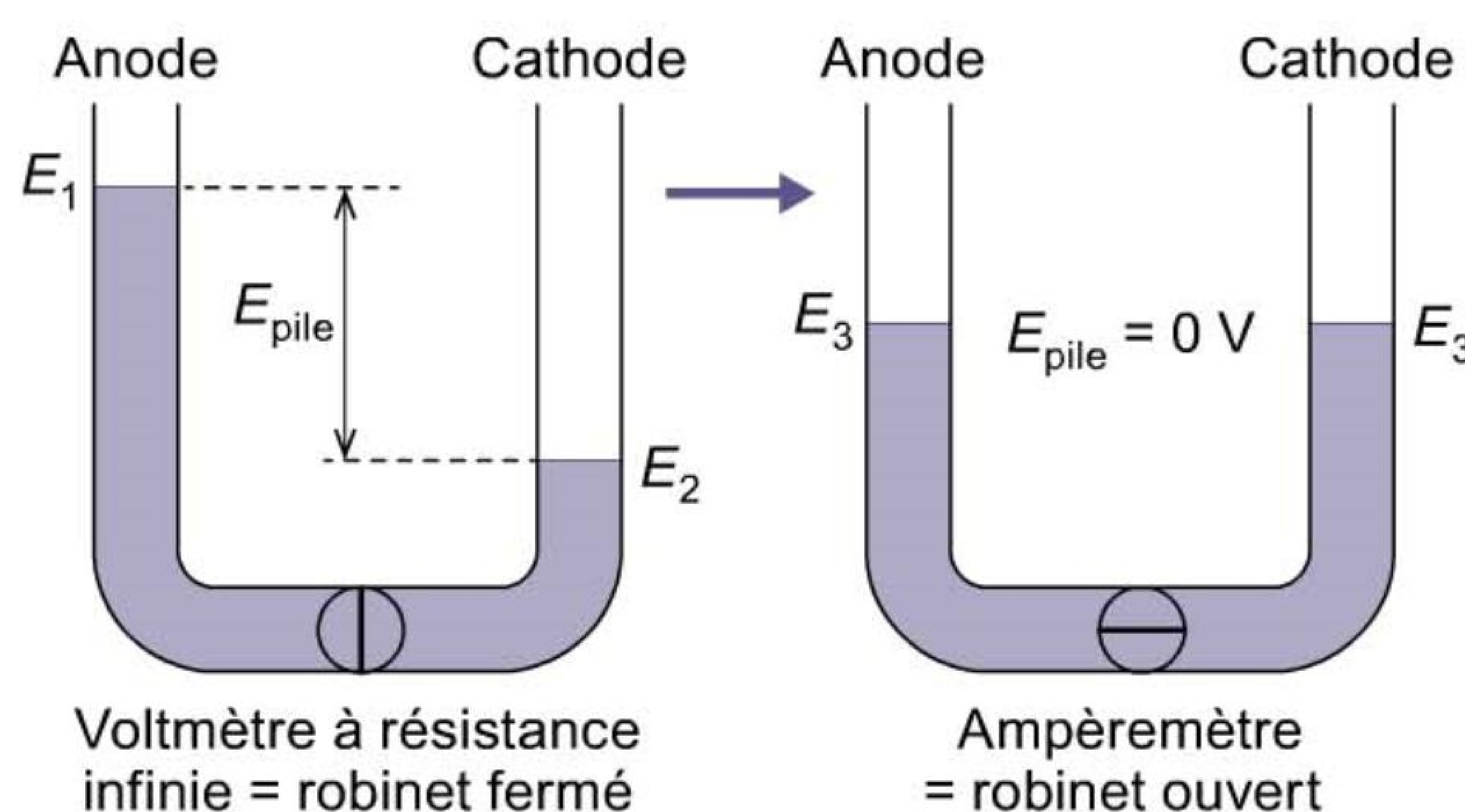
Lorsque l'anode et la cathode sont reliées dans une pile, l'énergie potentielle des électrons de l'anode est plus grande que l'énergie potentielle des électrons de la cathode. Le flux

Copyright © 2017 Dunod.

d'électrons va circuler de l'anode vers la cathode, un peu comme dans un système de vases communicants : c'est-à-dire d'un niveau d'énergie potentielle élevé vers un niveau d'énergie plus bas… jusqu'à ce que les niveaux soient identiques.



Dans une pile, on associe un **potentiel électrique (E)** à l'anode et à la cathode. Le potentiel électrique est l'énergie par unité de charge qui circule. Si l'**unité de charge** est le coulomb et l'unité d'énergie le joule, 1 joule par coulomb équivaut à un **volt** (V).



Lorsque E_{pile} = 0,0 V, la pile est déchargée. L'équilibre chimique est atteint et plus aucun courant ne circule dans le dispositif.

On appelle **tension** ou **voltage de la pile** (E_{pile}) la différence de potentiel (E) ou **force électromotrice** (*FEM*) qui fait circuler les électrons de l'anode vers la cathode.

Par convention : $E_{pile} = E_{cathode} - E_{anode}$

E_{pile} est la seule grandeur mesurable. En effet, il est impossible de mesurer les **potentiels d'électrode** individuels puisque, lorsqu'une pile fonctionne (on dit « débite »), les potentiels d'électrode varient au cours du temps. Celui de l'anode diminue et celui de la cathode augmente jusqu'à ce que les deux s'égalisent.

On peut néanmoins directement mesurer la force électromotrice d'une pile : il suffit d'introduire, dans le système, un **voltmètre** à résistance infinie qui assure le passage d'un courant résiduel quasi nul et empêche ainsi la pile de débiter. Ce dispositif de blocage des électrons est indispensable pour mesurer une différence de potentiel E_{pile} (*FEM*). C'est lui et lui seul qui empêche le potentiel de varier au cours du temps.

Le courant électrique (I) produit par la pile est exprimé en **ampères**. Il correspond à la vitesse du flux de la charge électrique : un courant de 1 ampère (A) correspond à un flux de 1 coulomb (C) par seconde (s).

La **charge électrique totale** (Q), qui circule entre l'anode et la cathode, est le produit de l'intensité du courant (I) par le temps (t) :

$$\underset{\mathrm{C}}{Q} = \underset{\mathrm{C\cdot s^{-1}}}{I\,(\mathrm{A})} \cdot \underset{\mathrm{s}}{t\,(\mathrm{s})}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

F est le **Faraday** ou la charge transportée par une mole d'électrons soit :

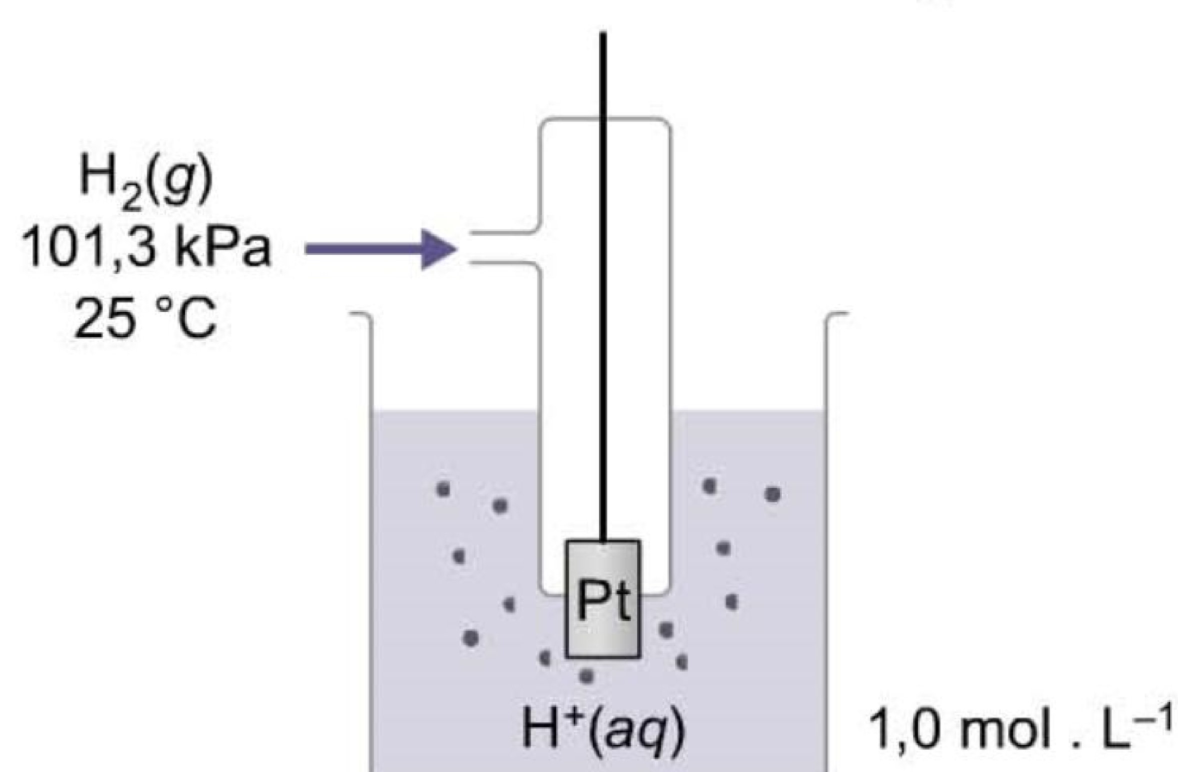
$$1{,}6022 \cdot 10^{-19}\ \text{C} \cdot (e^-)^{-1} \times 6{,}022 \cdot 10^{23}\ e^- \cdot (\text{mol } e^-)^{-1} = 96\,485\ \text{C} \cdot (\text{mol } e^-)^{-1}$$

Il est heureusement possible de calculer les potentiels d'électrode et les forces électromotrices des piles sans avoir à les mesurer. Pour ce faire, on assigne la valeur de zéro volt au potentiel d'une électrode particulière, appelée **électrode standard à hydrogène (ESH)**.

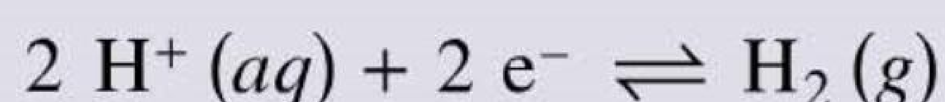
Fiche 8

Électrode standard à hydrogène

Pour constituer cette électrode, on choisit comme couple de référence le couple $H^+(aq)/H_2(g)$. L'électrode standard à hydrogène est composée d'une cellule dans laquelle circule un gaz (H_2) à la pression de 1 atm (101,3 kPa) qui s'adsorbe sur un fil de Pt recouvert d'une mousse de platine (oxyde de Pt dont le rôle est de garantir une meilleure surface de contact entre $H_2(g)$ et l'électrode métallique). Cette électrode plonge dans une solution contenant des ions H^+ à la concentration de 1,0 mol·L^{-1}.



Un équilibre entre les molécules de $H_2(g)$ et les ions $H^+(aq)$ ($H_3O^+(aq)$ en réalité) s'établit à la surface du platine : H_2 est oxydé en H^+ et H^+ est réduit en H_2.



$$2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$

Par convention internationale, le **potentiel standard d'électrode** $E^\circ_{H^+/H_2}$ de ce système à 25 °C est égal à exactement 0,0 volt.

L'électrode ainsi constituée est appelée **électrode standard à hydrogène (ESH)**.

Elle sert d'électrode de référence. Sa caractéristique principale est d'avoir un potentiel connu et invariant (voir fiche 14).

Remarque

Il existe d'autres électrodes de référence (électrode au calomel saturée en KCl, électrode d'argent saturée à l'AgCl…).

Copyright © 2017 Dunod.

Détermination du potentiel des couples rédox dans les conditions standard

Le **potentiel standard absolu** d'un couple rédox est aussi appelé **potentiel de Galvani**.

Comme les réactions à l'électrode sont des réactions à l'équilibre, la réaction, impliquant une oxydation ou une réduction, dépendra uniquement du couple avec lequel l'électrode d'hydrogène sera connectée dans un dispositif galvanique ou pile.

Pour tout couple rédox, on peut ainsi constituer à une température T, une pile comportant deux demi-éléments :

- un demi-élément contenant une électrode de référence (électrode standard à hydrogène) ;
- un autre demi-élément contenant le couple rédox dont on veut déterminer le potentiel absolu, dans les conditions standard soit :
  – une solution aqueuse de concentration 1,0 mol·L^{-1} en soluté ;
  – une pression de 101,3 kPa pour les solutés gazeux.

Détermination du potentiel standard du couple $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$

1re étape

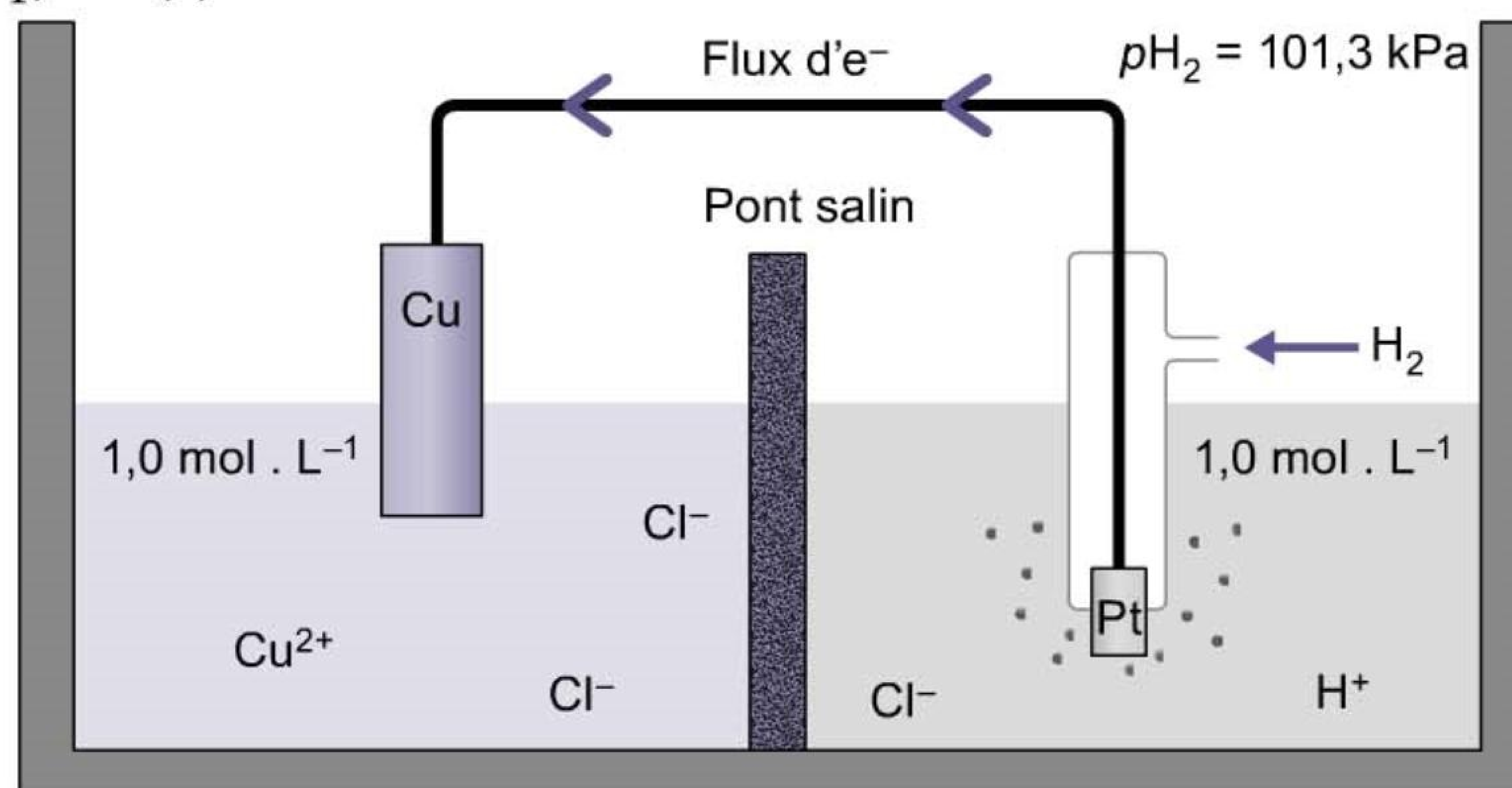
On construit une pile constituée des couples $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$ et $H^+(aq)/H_2(g)$ en solution aqueuse dans les conditions standard. On place un **ampèremètre** dans le circuit, qui indique le sens du courant, donc le sens de passage des électrons.

Comme on observe un épaississement de la lame de cuivre :



$$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

cela signifie que les électrons circulent du compartiment $H^+(aq)/H_2(g)$ vers le compartiment $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$.

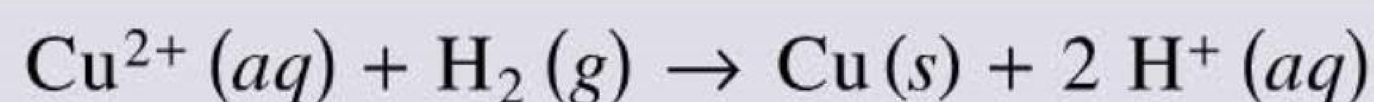


Donc :

– à l'anode, s'opère l'oxydation soit : $H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + 2e^-$

– à la cathode, s'opère la réduction : $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$

La réaction ionique spontanée qui actionne cette pile s'écrit :



$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + 2\ H^+(aq)$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Remarque

Quand on assemble une pile voltaïque composée de demi-éléments, dont on ne connaît pas le potentiel, l'anode ne se trouve pas nécessairement à gauche.

2e étape

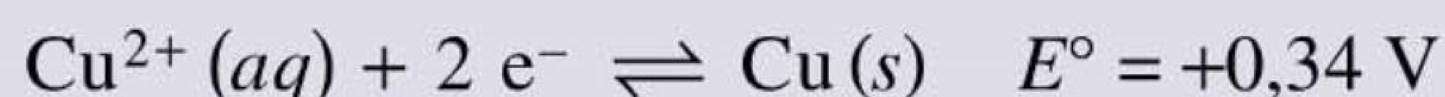
Si on introduit cette fois, entre les deux demi-éléments de la pile, un **voltmètre à résistance infinie**, on peut mesurer expérimentalement, dans les conditions standard, une différence de potentiel égale à 0,34 V, à 25 °C.

Cette différence de potentiel mesure la **force électromotrice** de la pile. Celle-ci correspond, dans les conditions standard, à la différence entre le potentiel standard de la cathode et le potentiel standard de l'anode.

$$FEM = E^0_{\text{pile}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}$$

$$E^0_{\text{pile}} = 0,34\ \text{V} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0,00\ \text{V} \rightarrow E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\ \text{V}$$

Le potentiel $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ sera appelé potentiel standard de réduction du couple $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$. Il est associé à la réaction :

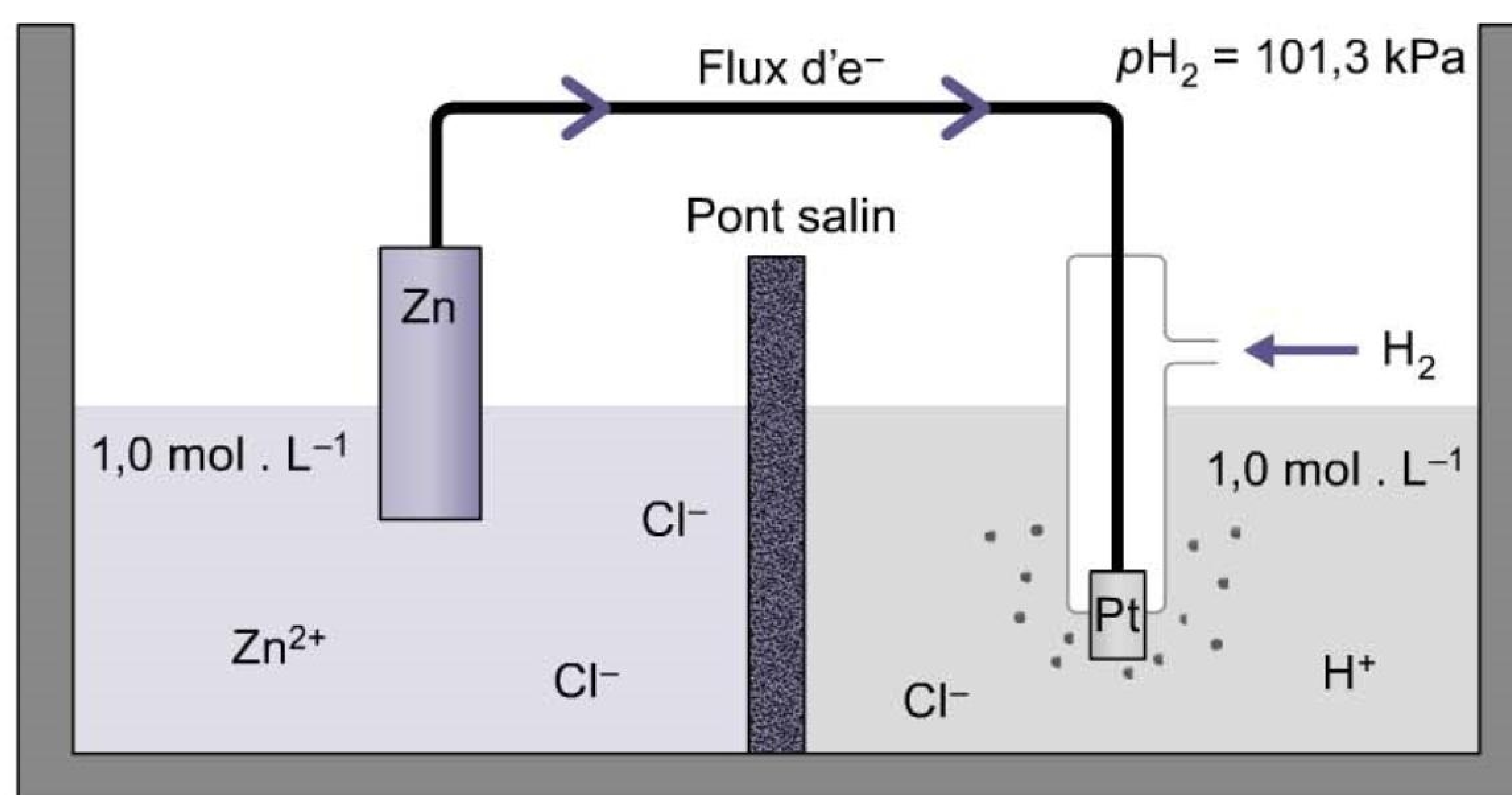


$$Cu^{2+}\,(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu\,(s) \quad E° = +0,34\ \text{V}$$

Détermination du potentiel standard du couple $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$

1re étape

On construit une pile constituée des couples $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ et $H^+(aq)/H_2(g)$ pris également dans les conditions standard et on place un ampèremètre dans le circuit. Comme on observe une diminution de l'épaisseur de la lame de zinc : $Zn\,(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}\,(aq) + 2\ e^-$, cela signifie que les électrons circulent du compartiment $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ vers le compartiment $H^+(aq)/H_2(g)$.



Donc :

– à l'anode, s'opère l'oxydation : $Zn\,(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}\,(aq) + 2\ e^-$

– à la cathode, a lieu la réduction : $2\ H^+\,(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2\,(g)$

La réaction ionique spontanée s'écrit :



$$2\ H^+\,(aq) + Zn\,(s) \rightarrow H_2\,(g) + Zn^{2+}\,(aq)$$

Copyright © 2017 Dunod.

2e étape

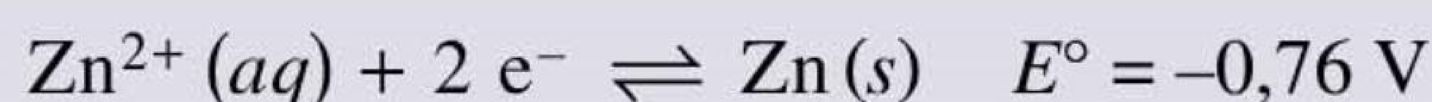
La différence de potentiel électrique, mesurée expérimentalement dans les conditions standard à l'aide d'un voltmètre (voir ci-dessus), vaut 0,76 V, à 25 °C.

On peut, comme dans l'exemple précédent, établir la force électromotrice standard entre les deux couples, en calculant la différence entre le potentiel standard de la cathode et le potentiel standard de l'anode.

$$FEM = E^0_{\text{pile}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}$$

$$E^0_{\text{pile}} = 0,76\ \text{V} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,00\ \text{V} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \rightarrow E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\ \text{V}$$

Le potentiel $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ sera appelé **potentiel standard de réduction** du couple $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ et associé à la réaction :



$$Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Zn(s) \quad E° = -0,76\ \text{V}$$

On peut, en procédant de la même façon, coupler un grand nombre d'éléments à l'électrode de référence et déterminer, pour chacun d'eux, le potentiel standard qu'ils prennent par rapport à cette électrode standard à hydrogène. Ceux-ci sont définis à 25 °C.

Les différentes valeurs obtenues permettent d'établir des **tables de potentiels standard** (voir table 5 des tables de constantes).

On peut, à partir de cette table, tirer un certain nombre d'informations :

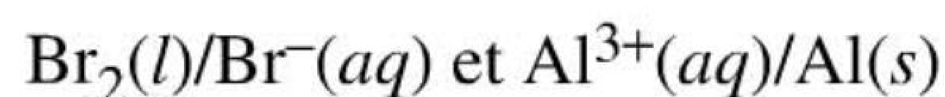
– tous les couples qui ont un potentiel plus petit que 0,0 V (potentiel de référence) sont ceux qui, couplés à l'électrode d'hydrogène, vont être oxydés ou subir l'oxydation. Cela signifie que le **réducteur** du couple considéré est plus puissant que le réducteur du couple $H^+(aq)/H_2(g)$;

– tous les couples qui ont un potentiel plus grand que 0,0 V sont ceux qui, couplés à l'électrode standard à hydrogène, vont subir la réduction : l'**oxydant** du couple considéré est plus puissant que l'oxydant du couple $H^+(aq)/H_2(g)$;

– grâce aux valeurs de potentiels standard trouvées dans les tables de constantes, on peut prédire le sens de la réaction qui se produira spontanément si on couple deux éléments entre eux. Le couple qui possède le potentiel le plus petit sera celui qui possède le réducteur le plus puissant et assurera l'oxydation. L'autre couple assurera la réduction.

Exemple

Si nous comparons les potentiels standard de réduction des couples :



$Br_2(l)/Br^-(aq)$ et $Al^{3+}(aq)/Al(s)$

- le couple qui a le potentiel le plus élevé ($Br_2(l)/Br^-(aq)$) contient l'oxydant le plus puissant, qui oxydera le réducteur de l'autre couple et qui sera réduit ;
- le couple qui a le potentiel le moins élevé ($Al^{3+}(aq)/Al(s)$) contient le réducteur le plus puissant, qui réduira l'oxydant de l'autre couple et sera oxydé.

Dans une pile, le couple qui contiendra le réducteur sera celui qui aura le potentiel standard de réduction le plus petit des deux. Il sera placé à l'anode.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

Règle du gamma (γ)

Une réaction d'oxydo-réduction met toujours en jeu deux couples rédox :

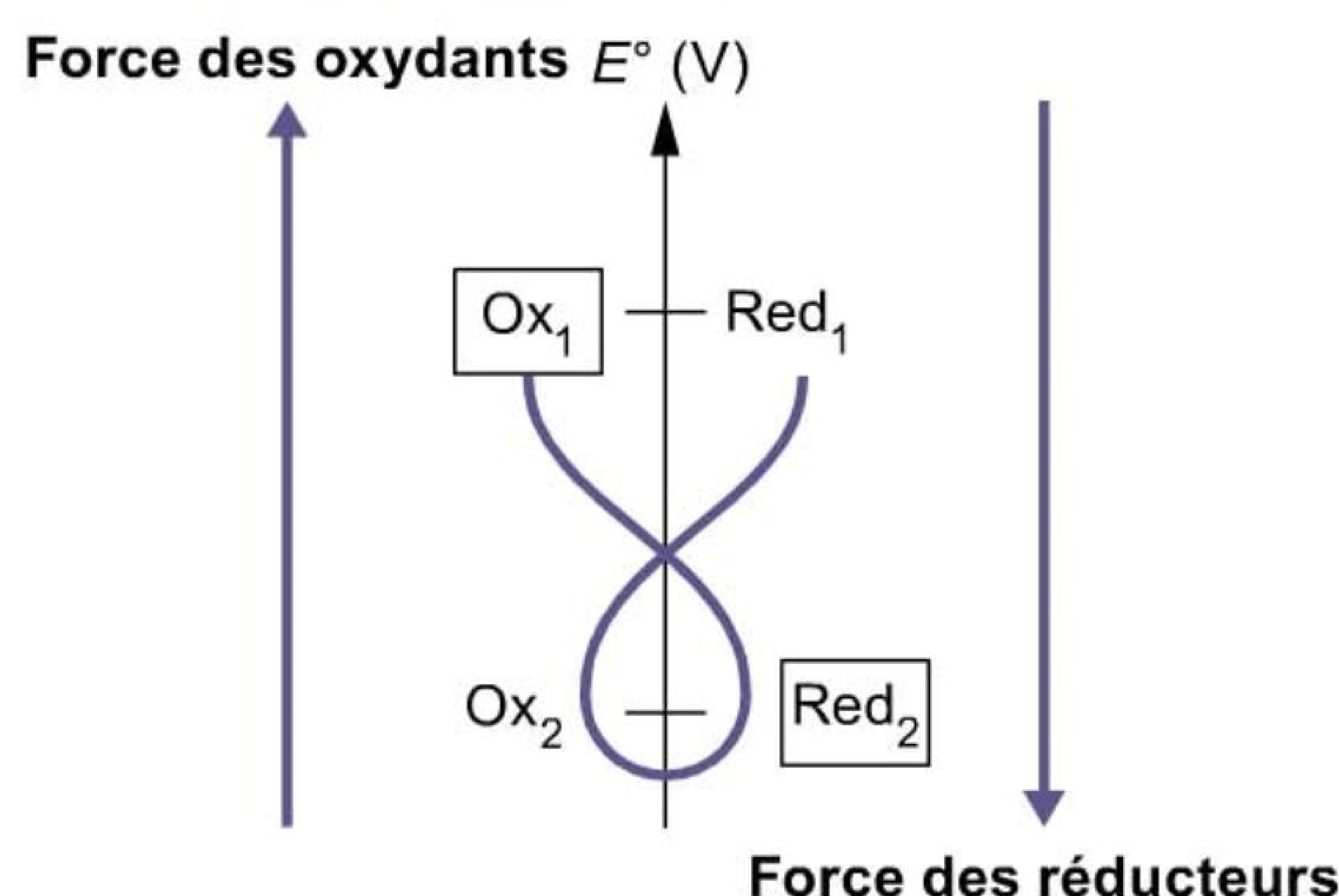

$$\text{Oxydant 1} + n_1\ e^- \rightleftharpoons \text{Réducteur 1}$$


$$\text{Oxydant 2} + n_2\ e^- \rightleftharpoons \text{Réducteur 2}$$

Le tableau des couples rédox permet de prédire le sens de la réaction qui se produira spontanément si on place les deux couples en présence.

En effet, **une réaction d'oxydo-réduction évoluera toujours dans le sens qui assure la transformation du composé le plus oxydant et du composé le plus réducteur des deux couples.** Elle sera d'autant plus aisée que les deux couples rédox sont éloignés dans le tableau.

Cette règle, appelée « **règle du gamma** » peut se visualiser très simplement grâce au schéma suivant :



D'après ce schéma, on constate qu'après avoir classé les deux couples selon leur potentiel de réduction, Ox_1 est l'oxydant le plus fort et Red_2 est le réducteur le plus fort.

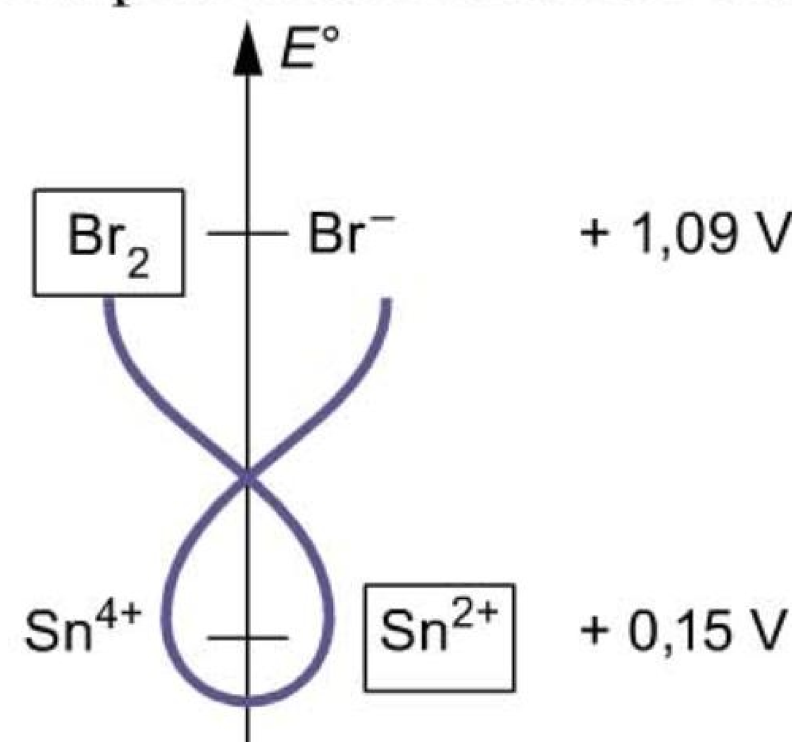
On peut dessiner un « gamma » (γ) entre ces deux couples. Il nous permettra d'écrire la réaction spontanée qui se produira si on place deux couples en présence :


$$a\ Ox_1 + b\ Red_2 \rightarrow c\ Ox_2 + d\ Red_1$$

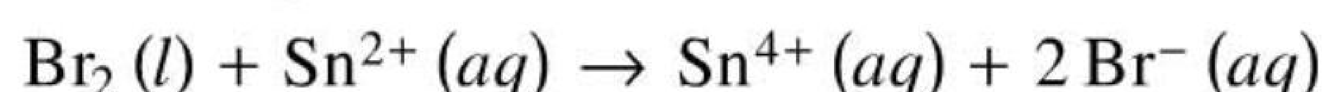
Exemple 1

Quelle sera la réaction spontanée qui se déroulera si on place les couples $Br_2(l)/Br^-(aq)$ et $Sn^{4+}(aq)/Sn^{2+}(aq)$ en présence ?

Classons ces deux couples selon leur potentiel de réduction et appliquons la « règle du gamma » :



La réaction ionique spontanée qui se déroulera lorsque les couples $Br_2(l)/Br^-(aq)$ et $Sn^{4+}(aq)/Sn^{2+}(aq)$ sont mis en présence est donc :


$$Br_2\,(l) + Sn^{2+}\,(aq) \rightarrow Sn^{4+}\,(aq) + 2\,Br^-\,(aq)$$

Copyright © 2017 Dunod.

Exemple 2

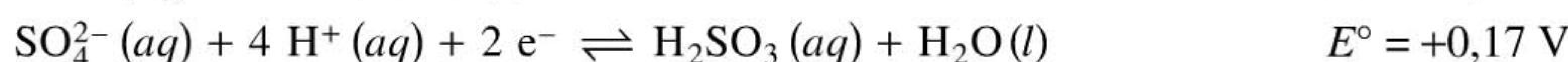
La « règle du gamma » permet également de comprendre pourquoi on ne peut pas conserver une solution de bouillie bordelaise (**$CuSO_4$**) antifongique dans un récipient en **fer**.

Les couples potentiels en présence sont :


$Fe^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Fe(s)$ $\quad E° = -0{,}44$ V


$Fe^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons Fe(s)$ $\quad E° = -0{,}04$ V

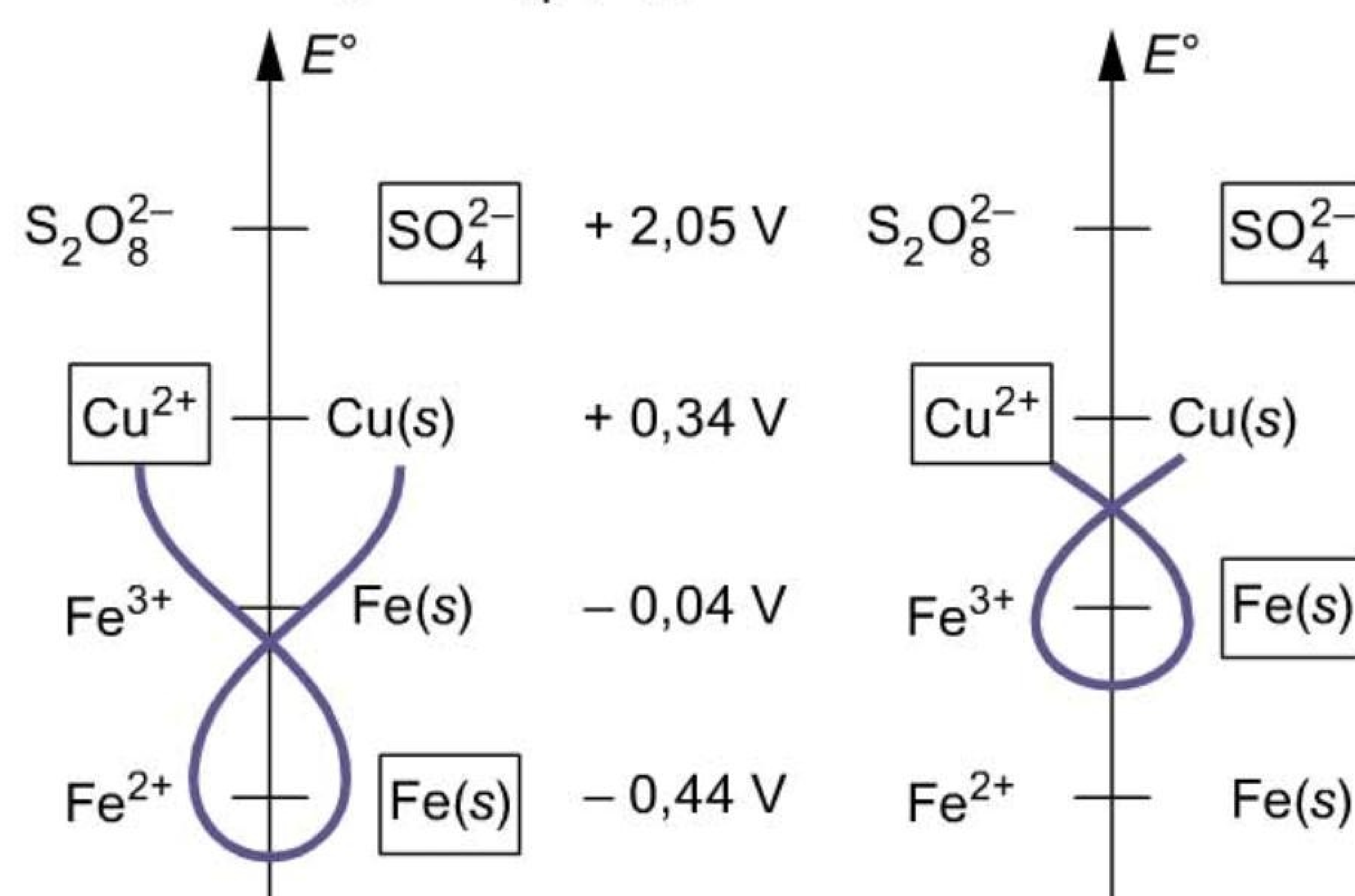

$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $\quad E° = +0{,}34$ V


$SO_4^{2-}(aq) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$ $\quad E° = +0{,}17$ V


$S_2O_8^{2-}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ SO_4^{2-}(aq)$ $\quad E° = +2{,}05$ V

Comme nous ne sommes pas en milieu acide, nous ne tenons pas compte du couple $SO_4^{2-}(aq)/H_2SO_3(aq)$. Si on classe ces couples selon leur potentiel de réduction, on peut appliquer la « règle du γ » entre le couple $Fe^{2+}(aq)/Fe(s)$ et le couple $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$, ou entre le couple $Fe^{3+}(aq)/Fe(s)$ et le couple $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$.

$Fe(s)$ est un meilleur réducteur que $SO_4^{2-}(aq)$.



Remarque : Lorsqu'on utilise la règle du gamma, on favorise la plus grande différence de potentiel.

La réaction spontanée qui se déroulera lorsqu'on place les couples les plus éloignés en présence est donc : $Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightleftharpoons Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$.

Au contact des ions $Cu^{2+}(aq)$ de la bouillie bordelaise, le récipient en fer va donc finir par se trouer !

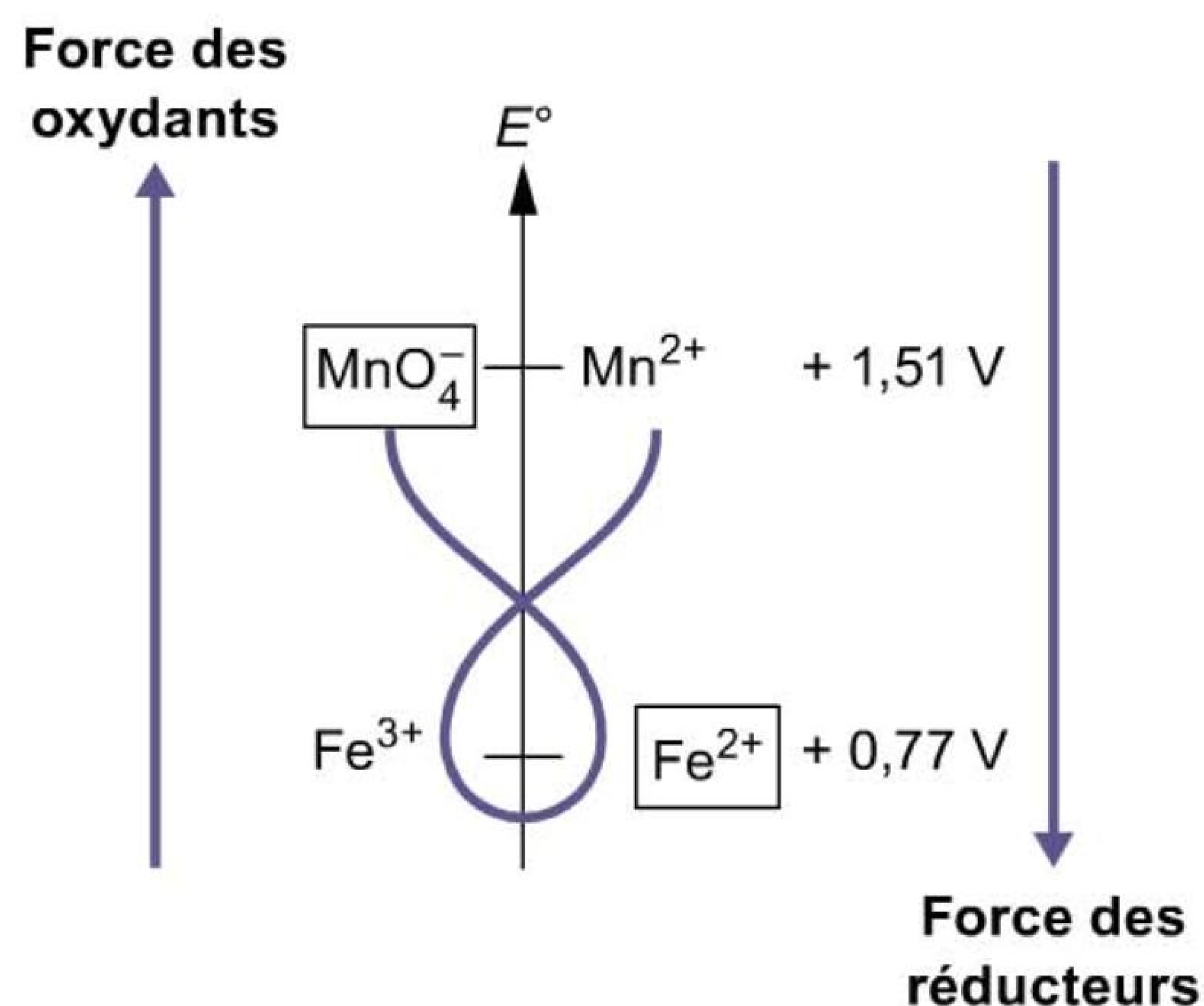
Fiche 11

Calcul de la force électromotrice (voltage) d'une pile dans les conditions standard

Reprenons l'exemple des couples $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$ et $MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$ envisagés précédemment et relevons la valeur de leur potentiel de réduction dans la table 5 des tables de constantes à 25 °C :

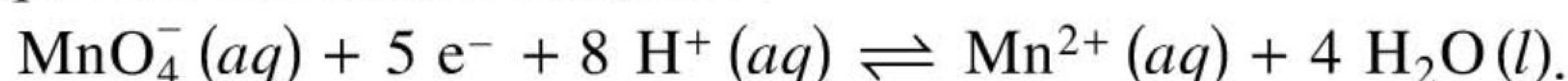
$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77\ \text{V} \qquad E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1,51\ \text{V}$$

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.



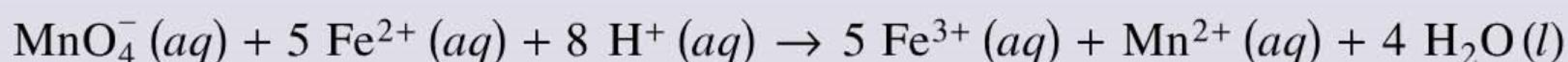
$Fe^{2+}(aq)$ est donc un réducteur plus puissant que $Mn^{2+}(aq)$ car le couple $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$ a le potentiel standard le plus petit des deux. La demi-réaction d'oxydation, qui aura lieu à l'anode, sera la suivante : $Fe^{2+}\,(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}\,(aq) + 1\ e^-$

$MnO_4^-(aq)$ est, quant à lui, un oxydant plus puissant que $Fe^{3+}(aq)$ car le couple $MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$ a le potentiel standard le plus grand des deux et la demi-réaction de réduction, qui aura lieu à la cathode, sera :



$$MnO_4^-\,(aq) + 5\ e^- + 8\ H^+\,(aq) \rightleftharpoons Mn^{2+}\,(aq) + 4\ H_2O\,(l).$$

La réaction spontanée résultante qui se produit dans les conditions standard peut donc s'écrire sous forme ionique :

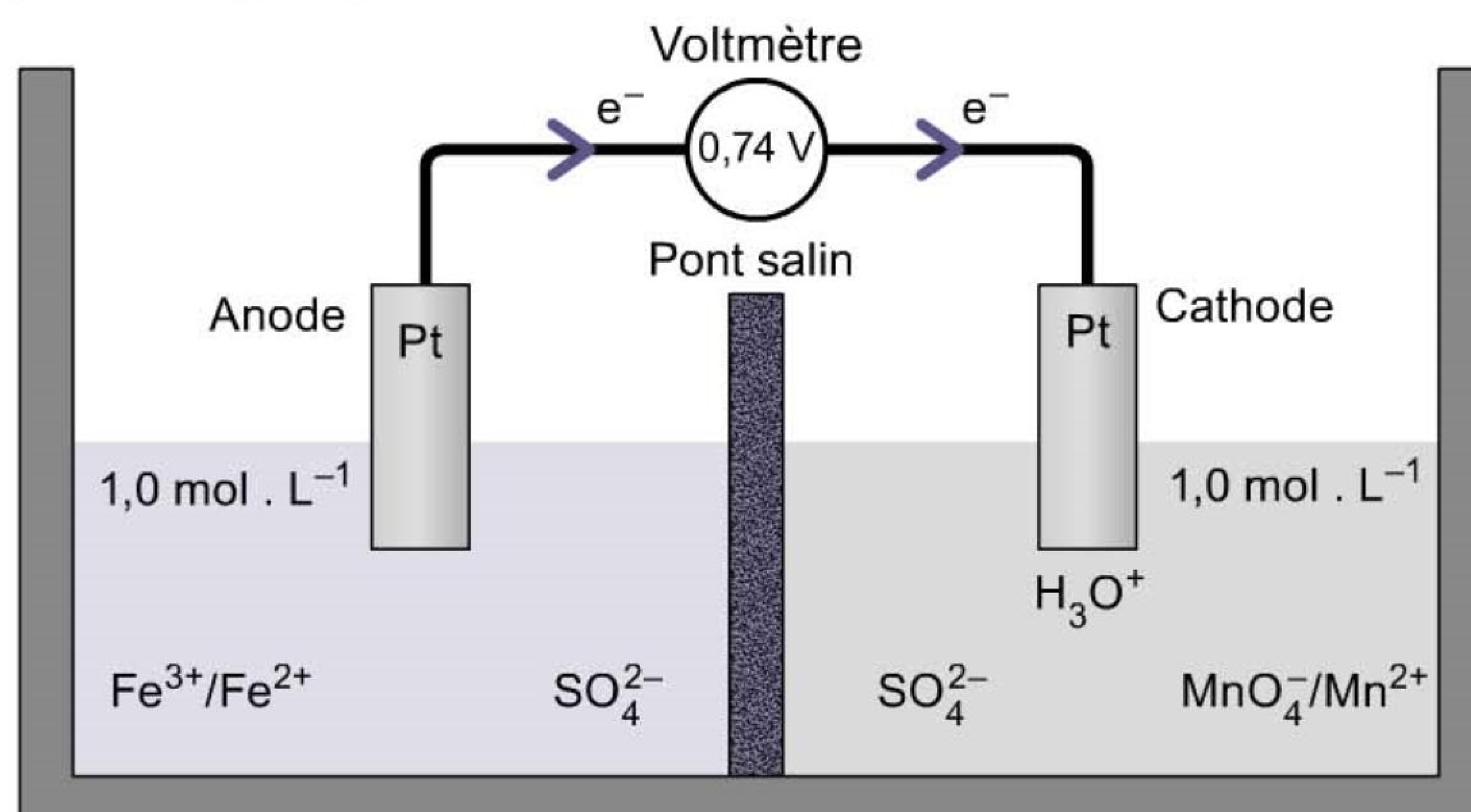


$$MnO_4^-\,(aq) + 5\ Fe^{2+}\,(aq) + 8\ H^+\,(aq) \rightarrow 5\ Fe^{3+}\,(aq) + Mn^{2+}\,(aq) + 4\ H_2O\,(l)$$

La force électromotrice de la pile dans les conditions standard sera calculée de la façon suivante :

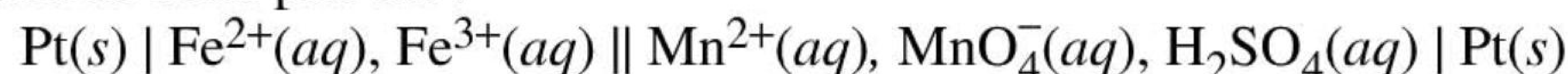
$$E^0_{\text{pile}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = E^0_{\text{réduction}} - E^0_{\text{oxydation}}$$
$$E^0_{\text{pile}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +1{,}51\ V - 0{,}77\ V = +0{,}74\ V$$

En milieu aqueux, la pile pourrait être constituée comme suit :



Le pont salin est en fait une paroi poreuse.

Le schéma de cette pile est :



$Pt(s)\ |\ Fe^{2+}(aq),\ Fe^{3+}(aq)\ \|\ Mn^{2+}(aq),\ MnO_4^-(aq),\ H_2SO_4(aq)\ |\ Pt(s)$

Copyright © 2017 Dunod.

Thermodynamique et équilibres d'oxydo-réduction

Le tableau des couples rédox (table 5 des tables de constantes) permet de déterminer le sens et la spontanéité d'une réaction d'oxydo-réduction.

Or, nous avons vu en thermodynamique[1] qu'on se sert du signe de ΔG_r^0 comme critère de prédiction de la faisabilité d'une réaction chimique dans les conditions standard. Une réaction est spontanée si $\Delta G_r^0 < 0$ kJ.

Il y a donc une relation qui lie ΔG_r^0 et E_{pile}^0. Cette relation est la suivante :

$$\Delta G_r^0 = -n \cdot F \cdot E_{pile}^0 = W_{élec}^0$$

Dans cette expression, n représente le nombre d'électrons échangés entre les deux couples de la pile, c'est-à-dire après avoir trouvé le plus petit commun multiple entre les deux demi-équations. n est donc le nombre total d'électrons transférés lorsque l'équation d'oxydo-réduction est équilibrée. F est le Faraday : la charge d'une mole d'électrons, soit 96 485 $C \cdot (mol\ e^-)^{-1}$. $W_{élec}^0$ correspond au travail maximum qui peut être récupéré dans une pile sous forme de travail électrique utile, si la pile fonctionne dans les conditions standard.

Un aspect extrêmement intéressant de la force électromotrice standard d'une pile est donc de pouvoir l'utiliser comme **mesure quantitative de la tendance qu'ont les réactifs pris dans les conditions standard à former des produits**.

Par ailleurs, les réactions d'oxydo-réduction étant des réactions d'équilibre, elles sont caractérisées par une constante d'équilibre $K_{éq}$.

En thermodynamique[1], la constante d'équilibre est liée au ΔG_r^0 selon la relation :

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right)$$

Donc, comme $\Delta G_r^0 = -n \cdot F \cdot E_{pile}^0$, il vient :

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{n \cdot F \cdot E_{pile}^0}{R \cdot T}\right)$$

Lors des réactions d'oxydo-réduction, les concentrations sont rarement de 1 $mol \cdot L^{-1}$ et les pressions de 101,3 kPa. Dès lors les potentiels standard de réduction de la table 5 des tables de constantes ne suffisent plus pour calculer la force électromotrice de la pile car il faut prendre en compte les concentrations (pressions) des réactifs et des produits. Pour cela, nous devons utiliser l'**équation de Nernst** (voir fiche 14). Celle-ci permet en effet de prédire l'évolution de la force électromotrice à mesure que les réactifs se consomment et que les produits se forment dans la réaction.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Considérons la réaction globale suivante :



$$b \text{ réducteur i } + c \text{ oxydant j} \rightleftharpoons a \text{ oxydant i} + d \text{ réducteur j}$$

Si on intercale un voltmètre entre les deux bornes de cette pile, on voit que la tension diminue au fur et à mesure que les concentrations des réactifs diminuent et que celles des produits augmentent. La réaction se poursuivra aussi longtemps qu'il y aura une différence de potentiel entre les deux électrodes. Cependant, à mesure que les réactifs se consomment et que les produits se forment, cette différence de potentiel devient de plus en plus petite pour finalement s'annuler.

À ce moment, le flux d'électrons s'arrête et les concentrations des réactifs et des produits demeurent indéfiniment constantes. Ces conditions sont caractéristiques d'un **équilibre chimique**.

Ainsi, à l'équilibre : $\Delta G_r = 0$ kJ et $E_{pile} = 0{,}0$ V. En prenant le logarithme népérien de l'expression de la constante d'équilibre :

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{n \cdot F \cdot E^0_{pile}}{R \cdot T}\right)$$

Il vient :

$$\ln K_{éq} = \frac{n \cdot F \cdot E^0_{pile}}{R \cdot T} \rightarrow E_{pile} = 0 = E^0_{pile} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln K_{éq}$$

Pour l'équilibre ci-dessus :

$$E_{pile} = 0{,}0 \text{ V} = E^0_{pile} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{[\text{oxydant i}]^a \cdot [\text{réducteur j}]^d}{[\text{oxydant j}]^c \cdot [\text{réducteur i}]^b}\right)_{éq}$$

Cette équation est appelée équation de Nernst (voir fiche 14).

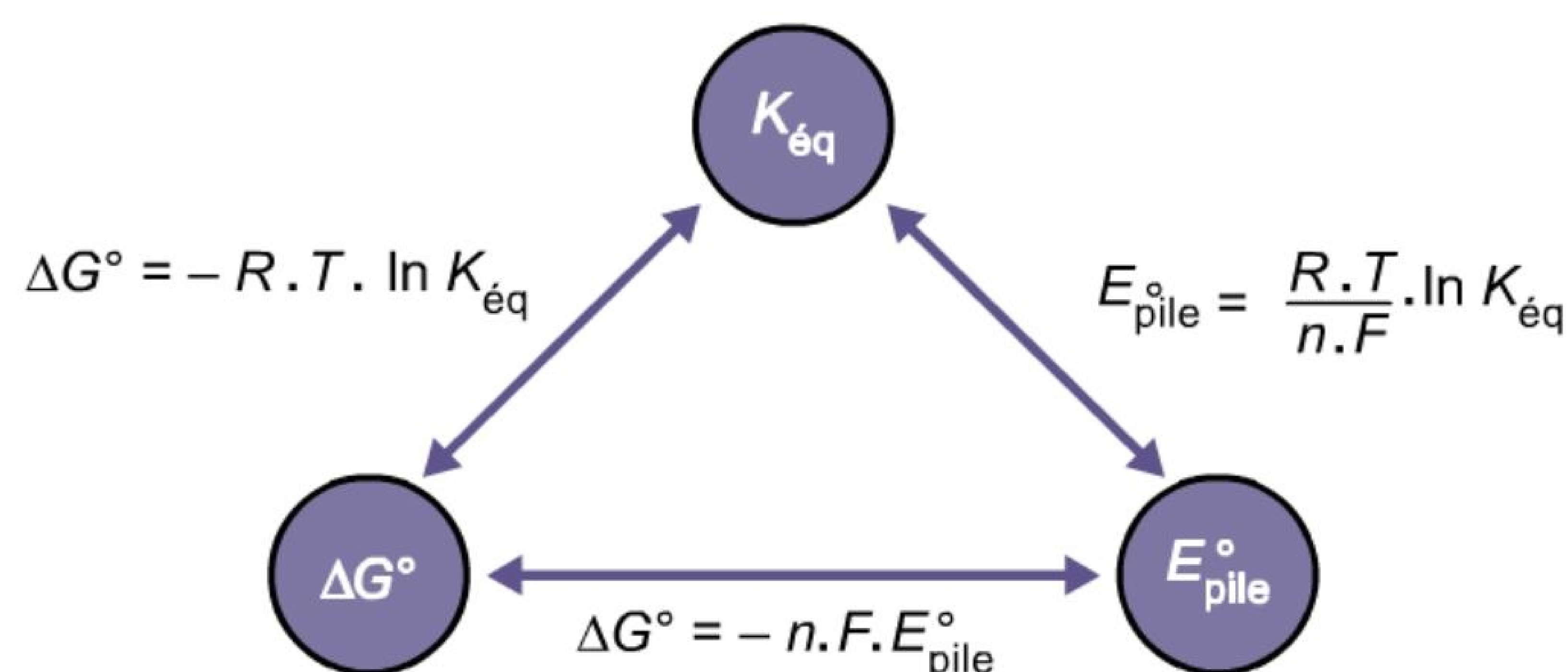
L'indice « éq », accolé au terme contenant les concentrations indique que celles-ci sont les concentrations à l'équilibre.

Dans ces conditions, le terme $\left(\frac{[\text{oxydant i}]^a \cdot [\text{réducteur j}]^d}{[\text{oxydant j}]^c \cdot [\text{réducteur i}]^b}\right)_{éq}$ est égal à la **constante d'équilibre $K_{éq}$** de la réaction.

Nous voyons que si E^0_{pile} est positif, $K_{éq}$ est plus grand que l'unité et indique une forte tendance pour les réactifs à se convertir en produits. La réaction directe est spontanée.

Une valeur négative de E^0_{pile} signifie simplement que la constante d'équilibre de la réaction est inférieure à l'unité. Dans ce cas, c'est la réaction inverse qui devient spontanée.

Le schéma suivant permet de visualiser les relations entre la thermodynamique et les piles :



Copyright © 2017 Dunod.

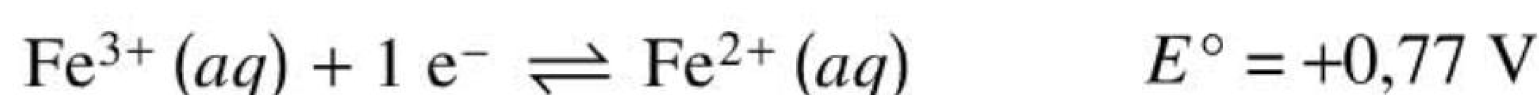
Exemple

Calculez la constante d'équilibre de la réaction suivante :

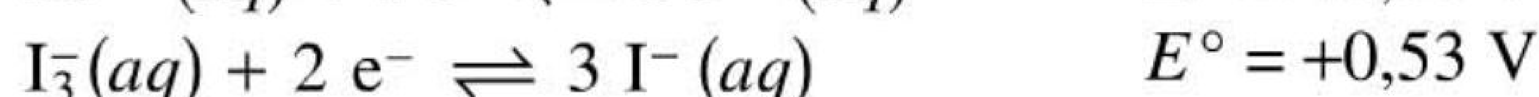


$$2\ Fe^{3+}\ (aq) + 3\ I^-\ (aq) \rightleftharpoons 2\ Fe^{2+}\ (aq) + I_3^-\ (aq)$$

Nous tirons de la table 5 des tables de constantes :



$Fe^{3+}\ (aq) + 1\ e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}\ (aq)$ $\quad E° = +0{,}77$ V



$I_3^-(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons 3\ I^-\ (aq)$ $\quad E° = +0{,}53$ V

$$E^0_{\text{pile}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = 0,77\ \text{V} - 0,53\ \text{V} = 0,24\ \text{V}$$

En conséquence :

$$K_{\text{éq}} = \exp\left(\frac{n \cdot F \cdot E^0_{\text{pile}}}{R \cdot T}\right)$$

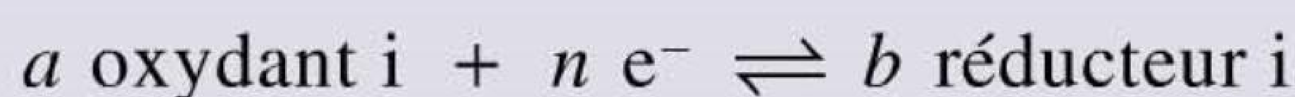
$$K_{\text{éq}} = \exp\left(\frac{2\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1} \times 0,24\ \text{V}}{8,314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298,15\ \text{K}}\right) = 1,3 \cdot 10^8$$

Cette valeur élevée de $K_{\text{éq}}$ confirme le caractère spontané de la réaction directe qui active la pile.

Fiche 13

Calcul de la force électromotrice d'une pile dans des conditions quelconques

Pour tout constituant i impliqué dans un équilibre rédox selon la réaction :



$$a\ \text{oxydant i} + n\ e^- \rightleftharpoons b\ \text{réducteur i}$$

Le potentiel de l'électrode plongeant dans une solution contenant le couple oxydant/réducteur conjugué, appelé potentiel de Galvani, se définit de la façon suivante, en solution diluée :

$$E_{\text{i}} = E^0_{\text{i}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a^{\text{b}}_{\text{réducteur i}}}{a^{\text{a}}_{\text{oxydant i}}} = E^0_{\text{i}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{réducteur i}]^{\text{b}}}{[\text{oxydant i}]^{\text{a}}}$$

a_{i} représente l'**activité** du constituant i.

Aussi, pour toute réaction générale qui actionne une pile :



$$c\ \text{oxydant j} + b\ \text{réducteur i} \rightleftharpoons d\ \text{réducteur j} + a\ \text{oxydant i}$$

À l'anode, on observe : a oxydant i $+\ n_1\ e^- \rightleftharpoons b$ réducteur i .

On peut montrer, en se servant de l'équation de Galvani, que le potentiel, pris par l'électrode placée dans ce compartiment, est égal à :

$$E_{\text{anode}} = E^0_{\text{anode}} - \frac{R \cdot T}{n_1 \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{réducteur i}]^{\text{b}}}{[\text{oxydant i}]^{\text{a}}}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

À la cathode : c oxydant j + n_2 e$^-$ $\rightleftharpoons$ d réducteur j
Le potentiel, pris par l'électrode, est donné par :

$$E_{\text{cathode}} = E^0_{\text{cathode}} - \frac{R \cdot T}{n_2 \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{réducteur j}]^{\text{d}}}{[\text{oxydant j}]^{\text{c}}}$$

Si on calcule la *FEM* de cette pile : $E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$.

$$E_{\text{pile}} = \left(E^0_{\text{cathode}} - \frac{R \cdot T}{n_2 \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{réducteur j}]^{\text{d}}}{[\text{oxydant j}]^{\text{c}}}\right) - \left(E^0_{\text{anode}} - \frac{R \cdot T}{n_1 \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{réducteur i}]^{\text{b}}}{[\text{oxydant i}]^{\text{a}}}\right)$$

En réarrangeant les termes :

$$E_{\text{pile}} = \left(E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}\right) - \frac{R \cdot T}{n_{\text{total}} \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{réducteur j}]^{\text{d}}_{\text{cathode}} \cdot [\text{oxydant i}]^{\text{a}}_{\text{anode}}}{[\text{oxydant j}]^{\text{c}}_{\text{cathode}} \cdot [\text{réducteur i}]^{\text{b}}_{\text{anode}}}$$

On obtient :

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q$$

Cette **équation de Nernst** montre que la force électromotrice d'une pile hors équilibre est en relation avec le logarithme népérien des concentrations en réactifs et en produits de la réaction qui se déroule.

Q est le **quotient réactionnel**, défini en thermodynamique pour la réaction :



$$b \text{ réducteur i} + c \text{ oxydant j} \rightleftharpoons a \text{ oxydant i} + d \text{ réducteur j}$$

$$Q = \frac{[\text{oxydant i}]^{\text{a}} \cdot [\text{réducteur j}]^{\text{d}}}{[\text{oxydant j}]^{\text{c}} \cdot [\text{réducteur i}]^{\text{b}}}$$

Fiche 14

Équation de Nernst

On peut dériver l'équation de Nernst plus simplement. En effet, lorsqu'on impose des conditions expérimentales non standard, c'est le signe du ΔG_{r} qui sert de critère de prédiction de l'évolution d'une réaction chimique. Une réaction est spontanée si $\Delta G_{\text{r}} < 0$ kJ.

À un instant donné (hors équilibre), la valeur de ΔG_{r} pour un système réactionnel redox quelconque dépend évidemment des concentrations en espèces chimiques introduites en solution ou de leurs pressions partielles si on utilise des gaz. C'est donc du quotient réactionnel Q que va dépendre l'évolution du système.

Rappelons que ΔG_{r} est relié au quotient réactionnel Q de la manière suivante[1] :

$$\Delta G_{\text{r}} = \Delta G^0_{\text{r}} + R \cdot T \cdot \ln Q$$

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes,* Dunod, 383 p.

Copyright © 2017 Dunod.

Or, $\Delta G_r = -n \cdot F \cdot E_{pile}$. En substituant : $-n \cdot F \cdot E_{pile} = -n \cdot F \cdot E^0_{pile} + R \cdot T \cdot \ln Q$
Et en divisant les deux membres par $-n \cdot F$, on retrouve l'expression :

$$E_{pile} = E^0_{pile} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q \quad : \quad \textbf{équation de Nernst}$$

Cette équation permet de calculer la force électromotrice d'une pile quelles que soient les conditions imposées expérimentalement.

Rappel : À l'équilibre, le quotient réactionnel Q est égal à la constante d'équilibre $K_{éq}$.

Remarque

L'équation de Nernst s'exprime parfois en logarithme décimal plutôt que népérien. Auquel cas, à 25 °C : $\ln Q = 2{,}3 \cdot \log Q$

$$2{,}3 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} = \frac{2{,}3 \times 8{,}314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15 \text{ K}}{n \times 96\ 485 \text{ C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1}} = \frac{0{,}059}{n}$$

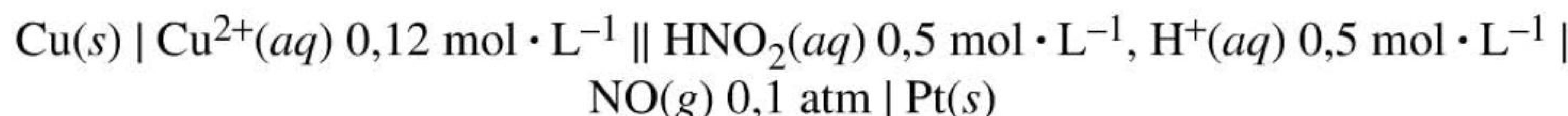
Et l'équation de Nernst devient :

$$E_{pile} = E^0_{pile} - \frac{0{,}059}{n} \cdot \log Q$$

On notera que, si la réaction d'oxydo-réduction nécessite la présence de cations H^+ ou d'anions OH^- pour s'équilibrer, la concentration de ces derniers apparaîtra dans l'expression du quotient réactionnel Q.

Exemple

Calculez la force électromotrice de la pile suivante à 25 °C :



$Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq)$ 0,12 mol · L^{-1} $\parallel$ $HNO_2(aq)$ 0,5 mol · L^{-1}, $H^+(aq)$ 0,5 mol · L^{-1} $\mid$
$NO(g)$ 0,1 atm $\mid Pt(s)$

On trouve, dans la table 5 des tables de constantes, pour les deux demi-réactions :



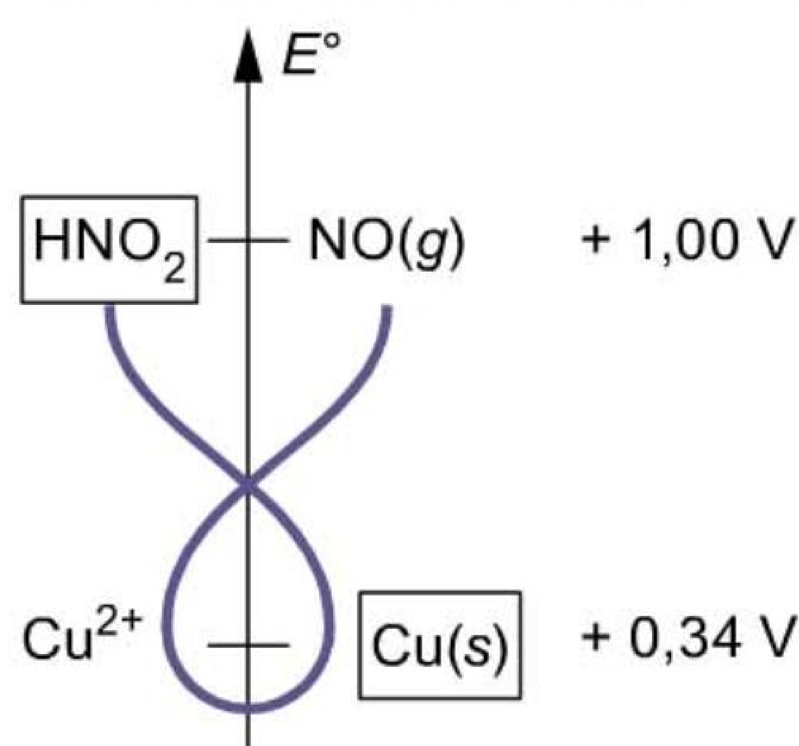
(a) $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $\qquad E° = +0{,}34$ V



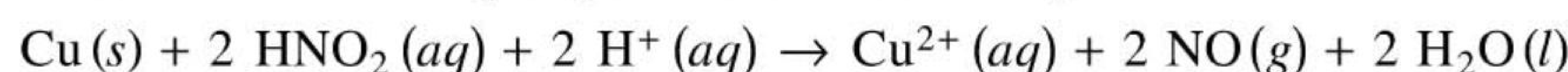
(b) $HNO_2(aq) + H^+(aq) + 1\,e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$ $\qquad E° = +1{,}00$ V

• La demi-réaction (a) se déroulera dans le sens inverse et assurera l'oxydation. (*Rappel* : Le couple qui possède le plus petit potentiel contient l'élément qui joue le rôle de réducteur)

• La demi-réaction (b) se déroulera à la cathode et assurera la réduction.



L'équation de la réaction ionique spontanée sera donnée par :



$$Cu(s) + 2\ HNO_2(aq) + 2\ H^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ NO(g) + 2\ H_2O(l)$$

Pour connaître la *FEM* de la pile :

• ***Dans les conditions standard***

On calculera : $E^0_{pile} = E^0_{cathode} - E^0_{anode} = 1{,}00 \text{ V} - 0{,}34 \text{ V} = +0{,}66 \text{ V}$, soit $E^0_{pile} > 0{,}0$ V.

La pile fonctionnera dans les conditions standard jusqu'à ce que E^0_{pile} atteigne une valeur nulle.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

• ***Dans les conditions imposées expérimentalement***

On appliquera directement l'équation de Nernst :

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{p^2_{\text{NO}} \cdot [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{HNO}_2]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}$$

Remarque : Dans l'équation de Nernst, pressions partielles et concentrations peuvent être utilisées simultanément.

$$E_{\text{pile}} = 0{,}66 \text{ V} - \frac{8{,}314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15 \text{ K}}{2 \text{ mol e}^- \times 96\ 485 \text{ C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1}} \times \ln \frac{(0{,}1)^2 \times 0{,}12}{(0{,}5)^2 \times (0{,}5)^2}$$

$$E_{\text{pile}} = +0{,}71 \text{ V}$$

et donc $\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\text{pile}} < 0$ (spontanée).

Comme E_{pile} est positif, cela signifie que le sens de la **réaction spontanée**, dans les conditions imposées expérimentalement, est identique à celui de la réaction qui s'effectue dans les conditions standard.

Cet exemple montre qu'au moyen d'un tableau de potentiels d'électrode et de l'équation de Nernst, on peut prédire la direction spontanée d'une réaction chimique d'oxydo-réduction à toute concentration, mais à la température imposée par les tables de constantes (298,15 K dans la table 5).

Remarque

Dans le cas de l'électrode à hydrogène, le **potentiel de Galvani** est fonction du rapport des concentrations en $H_2(g)$ et en $H^+(aq)$ selon une relation, appelée relation de Galvani, qui se dérive de la façon suivante :

Pour tout constituant i, le potentiel thermodynamique est défini par :

$$G_i = G^0_i + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad \textbf{[1]}$$

a_i représente l'**activité** du constituant i.

Nous pouvons montrer qu'il existe une relation simple entre le potentiel thermodynamique G_i et le potentiel d'électrode E_i : $G_i = -n \cdot F \cdot E_i$

$$\text{Joules} = \text{mol e}^- \times \text{coulombs} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1} \times \text{joules} \cdot \text{coulombs}^{-1}$$

n représente le nombre total de moles d'électrons impliqués dans l'équation reliant le réducteur et son oxydant conjugué.

F représente le Faraday soit la charge portée par une mole d'électrons.

En remplaçant dans **[1]** : $-n \cdot F \cdot E_i = -n \cdot F \cdot E^0_i + R \cdot T \cdot \ln a_i$

Et en divisant par $-n \cdot F$: $E_i = E^0_i - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_i$ (pour un seul constituant)

Comme le constituant i est impliqué dans l'équilibre : a oxydant i $+ n$ e$^-$ $\rightleftharpoons$ b réducteur i

$$E_i = E^0_i - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_{\text{réducteur i}})^b}{(a_{\text{oxydant i}})^a}$$

E_i est appelé potentiel d'électrode ou potentiel de Galvani du constituant i.

E^0_i est le potentiel d'électrode du constituant i dans les **conditions standard (CS)**.

(CS : $P = 1$ bar, les concentrations du réducteur et de l'oxydant sont de 1,0 mol·L^{-1})

– si le soluté i est en solution aqueuse diluée $a_i = [\text{i}]$;

– s'il s'agit d'un gaz : $a_i = p_i$.

Remarque : p_i est la valeur numérique de la pression en bar.

$$a_{\text{gaz}} = \frac{p_i \text{ (bar)}}{1 \text{ bar}}$$

Copyright © 2017 Dunod.

– s'il s'agit d'un solide pur ou d'un liquide en excès (solvant) : $a_i = [i] = 1$

Si on applique cette relation au couple $H^+(aq)/H_2(g)$, on trouve :

$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} \qquad \textbf{[2]}$$

Comme par convention, à 25 °C, le potentiel $E°$ du couple $H^+(aq)/H_2(g)$ (dans les conditions standard) est fixé arbitrairement à 0,0 volt :

si $p_{H_2} = 1$ bar et si $[H^+] = 1{,}0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, on trouve en remplaçant dans **[2]** :

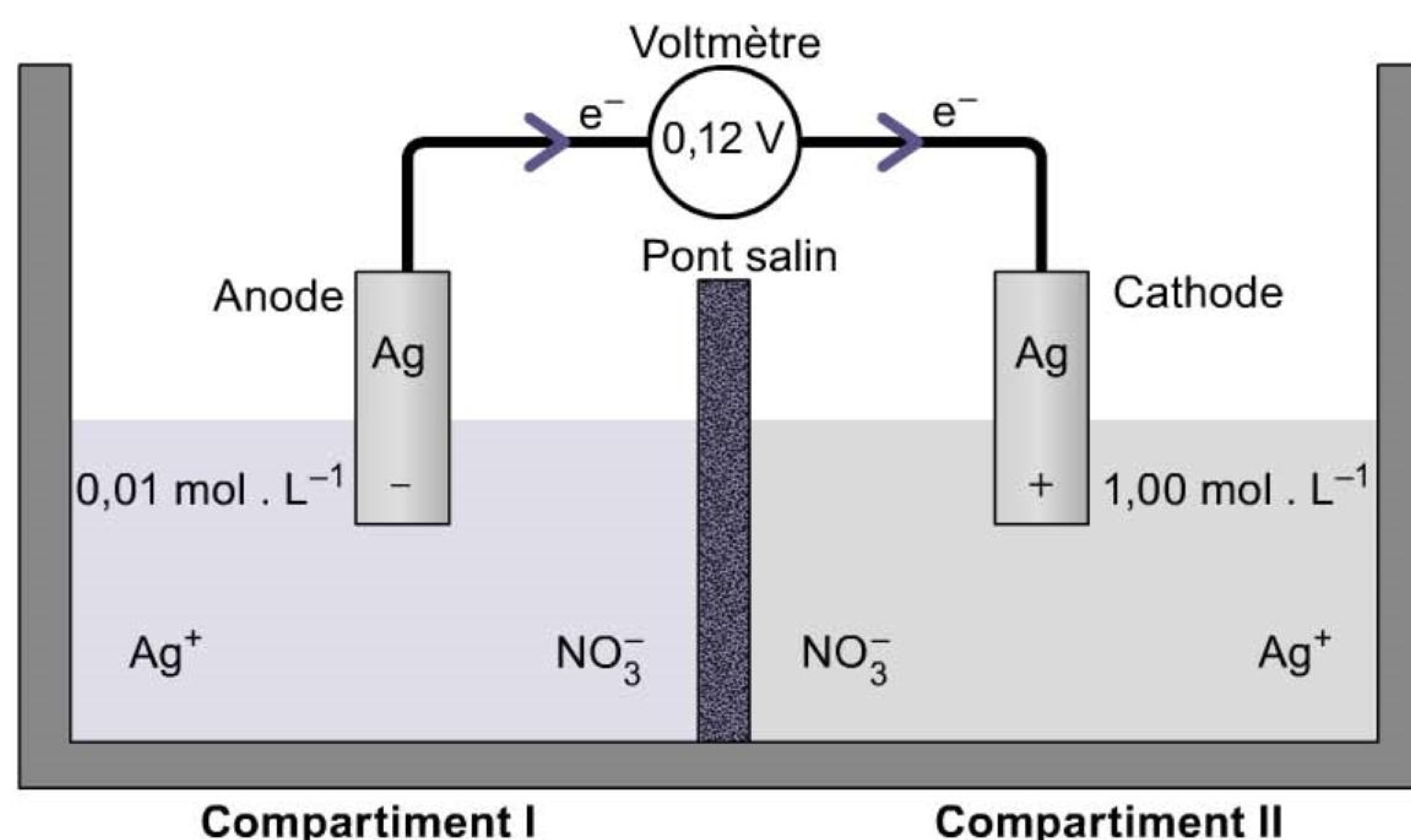
$E_{H^+/H_2} = 0{,}0$ V, le potentiel de l'électrode est nul et donc invariant.

Fiche 15

Piles de concentration

L'équation de Nernst suggère qu'on peut produire une force électromotrice par un simple changement de concentration, même si la force électromotrice standard d'une pile est nulle.

En effet, considérons la pile suivante :



Comme les deux électrodes sont identiques, $\boldsymbol{E^0_{pile} = 0{,}0}$ **V**.

L'expérience montre qu'il s'établit, entre les deux compartiments, une force électromotrice de 0,12 V. Un tel dispositif s'appelle une **pile de concentration**. Dans une pile de concentration, les deux électrodes sont semblables et plongent dans des solutions identiques de leur cation mais à des concentrations différentes. C'est donc une pile, dont la *FEM* est entièrement déterminée par la différence de concentration de soluté identique en équilibre avec des électrodes de même nature.

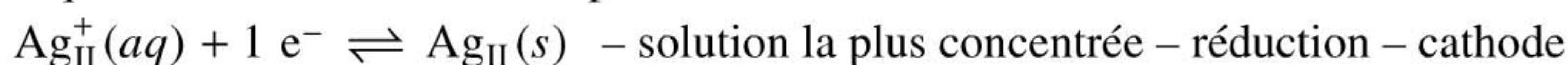
L'activité spontanée de la pile tend à égaliser les concentrations dans les deux compartiments. Cela implique que la concentration du compartiment de gauche doit augmenter :



$$Ag_I(s) \rightleftharpoons Ag^+_I(aq) + 1\ e^- \text{ – solution la plus diluée – oxydation – anode}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Et que la concentration du compartiment de droite doit diminuer :



$Ag_{II}^{+}(aq) + 1\ e^{-} \rightleftharpoons Ag_{II}(s)$ – solution la plus concentrée – réduction – cathode

La réaction globale est : $Ag_{II}^{+}(aq) + Ag_{I}(s) \rightleftharpoons Ag_{II}(s) + Ag_{I}^{+}(aq)$

On peut calculer la *FEM* d'une telle pile à 25 °C grâce à la relation de Nernst :

$$E_{pile} = E^{0}_{pile} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Ag_{I}^{+}]}{[Ag_{II}^{+}]}$$

$$E_{pile} = 0,0\ V - \frac{8,314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298,15\ K}{1\ mol\ e^{-} \times 96\ 485\ C \cdot (mol\ e^{-})^{-1}} \times \ln \frac{0,01}{1,0} = +0,118\ V$$

Aide mnémotechnique

Pour une pile de concentration :
ANODE : électrode négative (–) → compartiment le **MOINS** concentré
CATHODE : électrode positive (+) → compartiment le **PLUS** concentré

Le fait que cette pile développe une force électromotrice n'est pas surprenant. En effet, nous savons que si nous mettons en contact une solution concentrée et une solution diluée, elles se mélangeront spontanément par diffusion (augmentation de l'entropie et donc du désordre) pour former une solution uniforme de concentration intermédiaire. C'est cette tendance naturelle qu'indique la force électromotrice d'une telle pile.

Remarque

Les piles de concentration trouvent de nombreuses applications dans le domaine biologique. Par exemple, les concentrations d'ions sodium et potassium sont différentes de part et d'autre des membranes cellulaires. Ainsi, les concentrations des ions sodium sont élevées à l'extérieur des cellules et faibles à l'intérieur. C'est le contraire dans le cas des ions potassium. Ces gradients de concentration engendrent une différence de potentiel appelée potentiel membranaire. Quand la différence de potentiel atteint une valeur critique, un signal électrique est transmis (transmission de l'influx nerveux).

Fiche 16

Électrolyse

Nous avons vu qu'une réaction spontanée d'oxydo-réduction, qui s'accomplit dans une pile galvanique, produit une force électromotrice et un courant électrique. Le cas inverse est celui de l'**électrolyse**. L'électrolyse est une réaction non spontanée de décomposition d'une substance, provoquée par le passage d'un courant électrique fourni par une source extérieure. C'est le phénomène inverse de celui d'une pile.

Pile	Électrolyse
Réaction spontanée	Réaction non spontanée
$\Delta G < 0$ kJ ; $E_{pile} > 0$ V	$\Delta G > 0$ kJ ; $E_{pile} < 0$ V
Production d'énergie électrique	On force la réaction à se produire en fournissant de l'énergie électrique

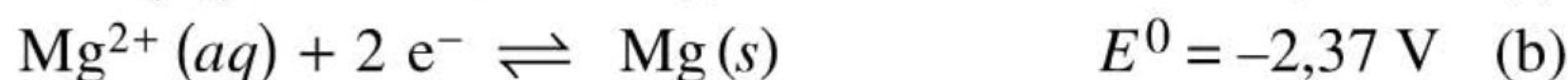
Copyright © 2017 Dunod.

Les techniques électrolytiques rendent ainsi possible la récupération de Na*(s)*, Mg*(s)* et Al*(s)* à partir de leurs composés ioniques.

En solution aqueuse, les ions Na^+, Mg^{2+} et Al^{3+} sont extrêmement difficiles à réduire :



$Na^+ (aq) + 1\ e^- \rightleftharpoons Na\,(s) \qquad E^0 = -2{,}71\ V \quad (a)$



$Mg^{2+} (aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Mg\,(s) \qquad E^0 = -2{,}37\ V \quad (b)$

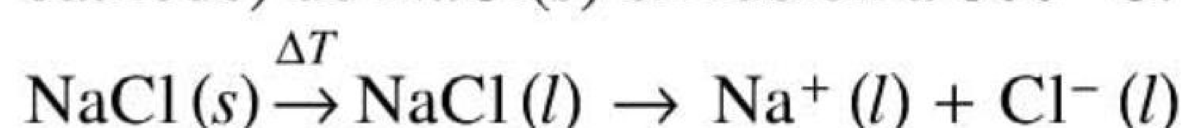


$Al^{3+} (aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons Al\,(s) \qquad E^0 = -1{,}66\ V \quad (c)$

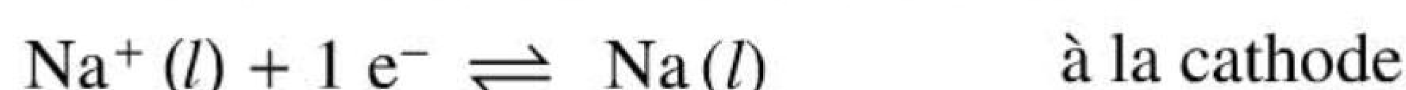
Comme aucune substance chimique n'est capable de réduire de grandes quantités de ces ions en métaux, on procède par électrolyse de **sels fondus**.

Exemple

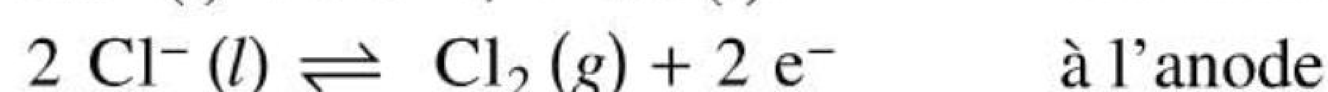
Pour préparer du sodium métallique, on procède à une réduction électrolytique (à une cathode) de NaCl*(s)* en fusion à 800 °C.



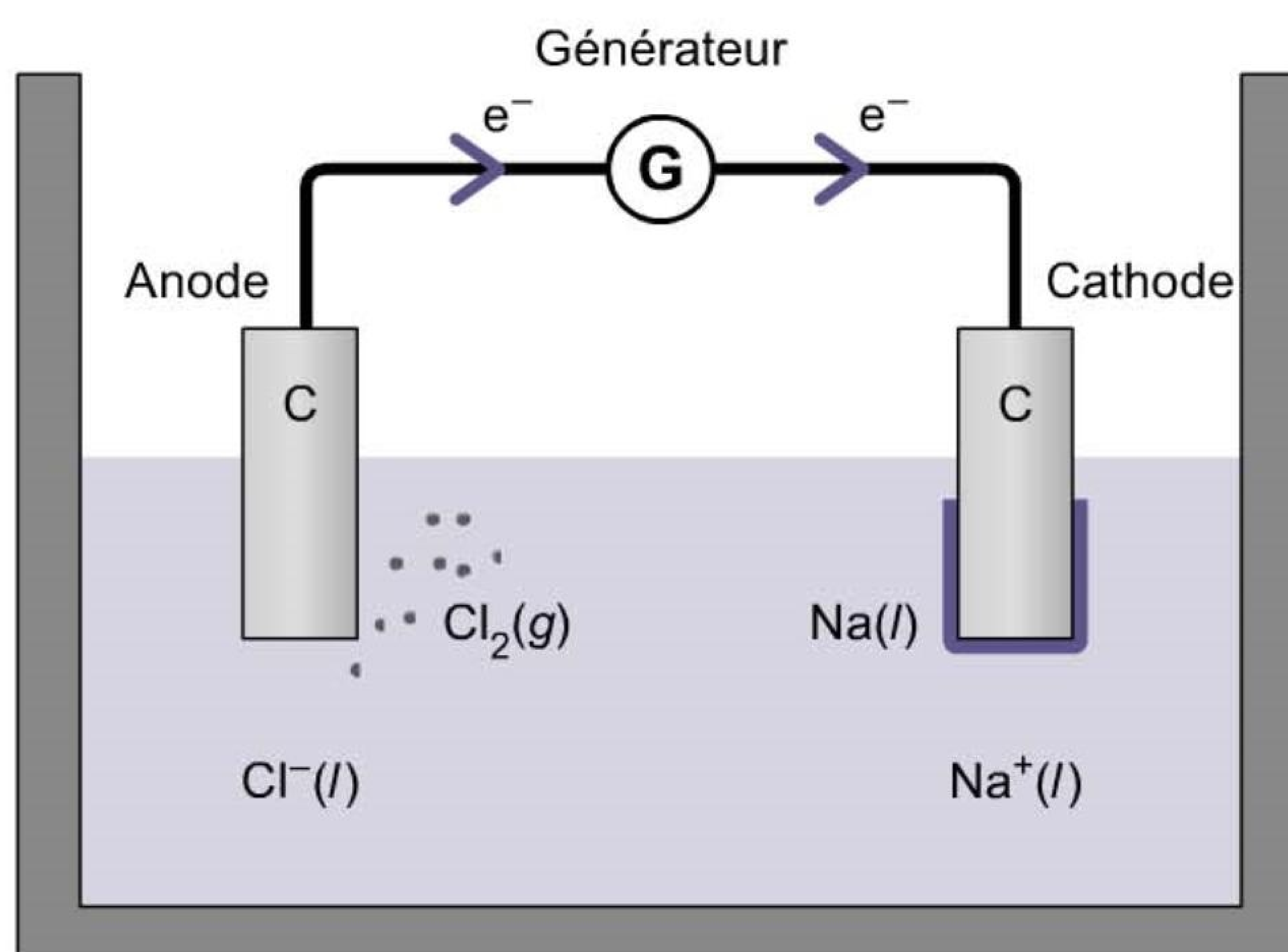
$NaCl\,(s) \xrightarrow{\Delta T} NaCl\,(l) \rightarrow Na^+\,(l) + Cl^-\,(l)$



$Na^+\,(l) + 1\ e^- \rightleftharpoons Na\,(l)$ à la cathode



$2\ Cl^-\,(l) \rightleftharpoons Cl_2\,(g) + 2\ e^-$ à l'anode



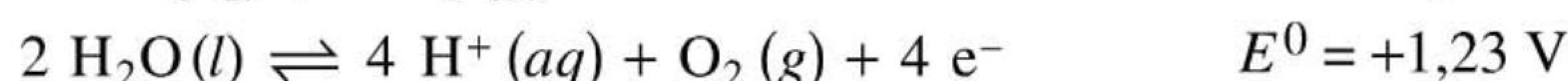
Électrolyse en sel fondu (électrodes en carbone graphite).
On observe un dégagement gazeux de Cl_2 à l'anode et un dépôt de Na*(l)* à la cathode.

Attention, l'électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl ne donne pas les mêmes produits. L'eau peut en effet se réduire et s'oxyder, elle aussi, aux électrodes.

À **l'anode**



$2\ Cl^-\,(aq) \rightleftharpoons Cl_2\,(g) + 2\ e^- \qquad E^0 = +1{,}36\ V$

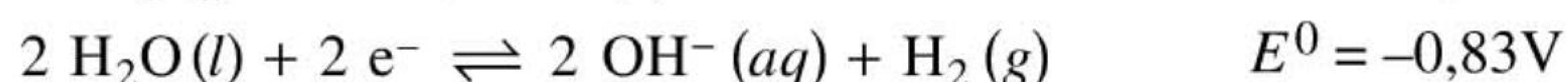


$2\ H_2O\,(l) \rightleftharpoons 4\ H^+\,(aq) + O_2\,(g) + 4\ e^- \qquad E^0 = +1{,}23\ V$

À **la cathode**



$Na^+\,(aq) + 1\ e^- \rightleftharpoons Na\,(s) \qquad E^0 = -2{,}71\ V$



$2\ H_2O\,(l) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ OH^-\,(aq) + H_2\,(g) \qquad E^0 = -0{,}83V$

Pour prédire les produits de l'électrolyse, on considère les réactions d'oxydation et de réduction qui peuvent s'accomplir. On oxydera ainsi à l'anode le meilleur réducteur et on réduira à la cathode le meilleur oxydant.

Si la solution est concentrée, ce seront les ions chlorure qui seront oxydés, auquel cas on récupérera $Cl_2(g)$. On observera également la réduction de H_2O à la cathode et on récupérera $H_2(g)$. Pour une solution diluée, ce sera l'eau qui subira à la fois une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. On récupérera $O_2(g)$ et $H_2(g)$.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

On peut donc conclure que des facteurs autres que purement électrochimiques interviennent dans le choix des réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode.

Si on compare :

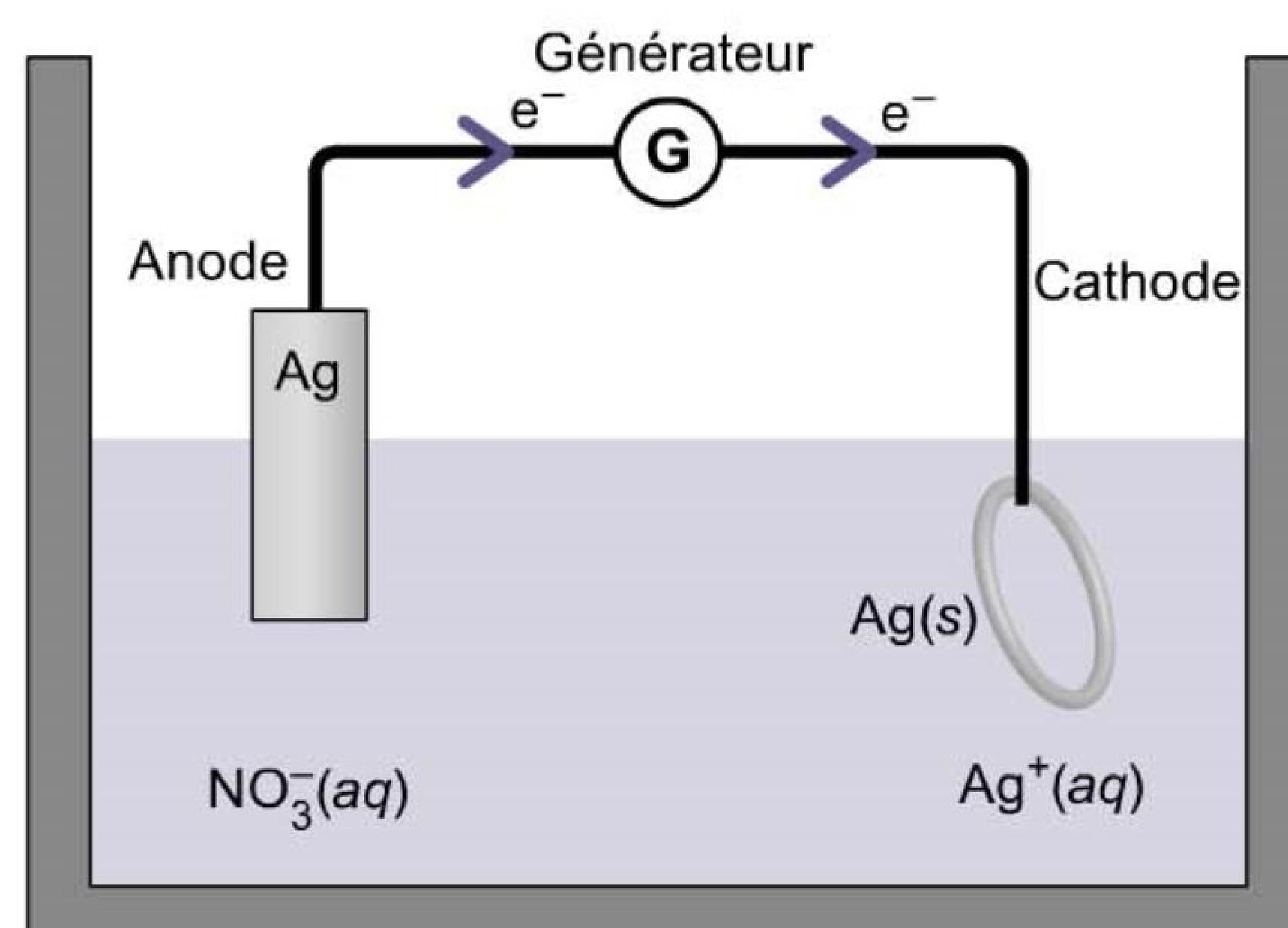
	Anode		Cathode	
	Réaction	**Signe de l'électrode**	**Réaction**	**Signe de l'électrode**
Pile	Oxydation	–	Réduction	+
Électrolyse	Oxydation	+	Réduction	–

On peut également utiliser l'électrolyse pour réaliser un procédé appelé **électrodéposition** ou **raffinage électrolytique**. Ce procédé consiste à faire jouer le rôle de cathode à un objet métallique bon marché et de connecter cette cathode à une anode constituée d'une tige d'un métal précieux (argent, chrome ou or, selon le cas).

À l'anode, aura lieu l'oxydation de l'argent : $Ag(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + 1\ e^{-}$

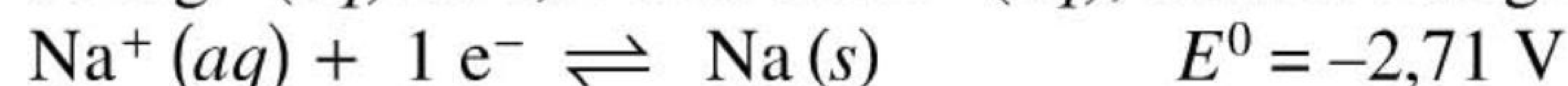
À la cathode, les ions Ag^{+} sont réduits : $Ag^{+}(aq) + 1\ e^{-} \rightleftharpoons Ag(s)$

Au cours de l'électrolyse, une fine pellicule de métal précieux se dépose donc sur l'objet jouant le rôle de cathode. L'objet obtenu est dit « plaqué or ou argent » selon le cas. La plupart des bijoux de fantaisie sont fabriqués de cette façon.

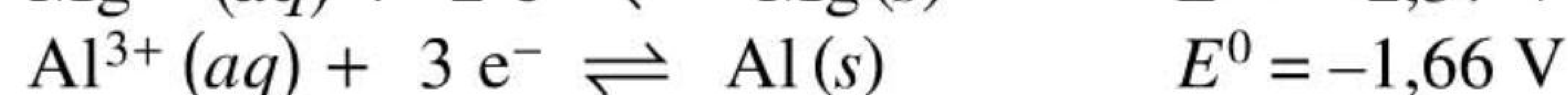


D'un point de vue quantitatif, l'électrolyse suit une loi précise : le nombre de moles de substance oxydée ou réduite à une électrode dépend de la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyte.

Exemple : 1 mole d'électrons réduira et fera se déposer 1 mole de $Na^{+}(aq)$, ou 0,5 mol de $Mg^{2+}(aq)$ ou 0,33 mol de $Al^{3+}(aq)$, comme l'exigent les réactions suivantes :


$Na^{+}(aq) + 1\ e^{-} \rightleftharpoons Na(s) \qquad E^{0} = -2{,}71\ V$


$Mg^{2+}(aq) + 2\ e^{-} \rightleftharpoons Mg(s) \qquad E^{0} = -2{,}37\ V$


$Al^{3+}(aq) + 3\ e^{-} \rightleftharpoons Al(s) \qquad E^{0} = -1{,}66\ V$

De même, la masse d'une substance indique le nombre d'atomes qu'elle contient et la charge électrique totale indique le nombre de moles d'électrons libérés à une électrode.

Comme la **charge d'un électron** est égale à $1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ C, la charge d'une mole d'électrons est donnée par 1 Faraday, soit 96 485 coulombs.

Ainsi, 1 Faraday réduira 1 mole de $Na^{+}(aq)$, 0,5 mol de $Mg^{2+}(aq)$ ou 0,33 mol de $Al^{3+}(aq)$.

Le nombre de charges (Q), qui passent dans une cuve électrolytique lors d'une électrolyse, peut se calculer si on connaît l'intensité du courant (I) et le temps (t) pendant lequel celui-ci passe.

Comme 1 ampère (A) = 1 coulomb par seconde ($C \cdot s^{-1}$), on a :

$$\text{Nombre de coulombs passés = charge électrique totale = } Q = I\,(A) \cdot t\,(s)$$

Copyright © 2017 Dunod.

Exemple

Si on réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de $MgSO_4$, pendant 7,00 min au moyen d'un courant de 0,60 A, la charge qui passe vaut :

$$Q = I \cdot t = 0,60 \text{ A} \times 7,00 \text{ min} \times 60 \text{ s} \cdot \text{min}^{-1} = 252 \text{ C}$$

La relation entre la quantité de courant et le nombre d'électrons est donnée par la constante de Faraday qui correspond à la charge (en coulombs) d'une mole d'électrons :

$$F = \frac{96\,485 \text{ C}}{\text{mol e}^-}$$

Cela correspond à :

$$252 \text{ C} / 96\,485 \text{ C} \cdot \text{F}^{-1} = 2,61 \cdot 10^{-3} \text{ F (Faraday)}$$

Si 96 485 C correspond à la charge d'une mole d'électrons, alors 252 C correspond à la charge de $2,61 \cdot 10^{-3}$ mole d'électrons.

À la cathode, se déroule la réaction : $Mg^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Mg(s)$

D'après la stœchiométrie de cette réaction, 2 moles d'électrons permettent d'obtenir une mole de magnésium. Donc, $2,61 \cdot 10^{-3}$ mole d'électrons permet d'obtenir $1,30 \cdot 10^{-3}$ mole de Mg(*s*) au cours de cette électrolyse.

Fiche 17

Piles, accumulateurs, batteries

Dans la vie quotidienne, on appelle **pile** ou **accumulateur** tout dispositif qui emmagasine de l'énergie chimique pour la restituer ensuite sous forme d'énergie électrique.

On appelle **pile primaire** une pile qui ne se recharge pas. Une **pile secondaire** est une pile qui peut être rechargée par une source extérieure de courant.

Une **batterie** est un dispositif constitué de deux ou plusieurs piles branchées en série.

Parmi les dispositifs commercialisés, citons :
– les piles Leclanché ou piles sèches (1,5 V) ;
– les piles alcalines (durée de vie plus longue) ;
– les piles au lithium (très légères) ;
– les piles nickel-cadmium (rechargeables) ;
– les piles à combustibles (H_2/O_2) utilisées dans les engins spatiaux ;
– l'accumulateur au plomb (batterie de voiture) ;
– la batterie à air (véhicules électriques) ;
– les batteries solaires (optimisées pour les panneaux photovoltaïques).

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Entraînement

QCM

1. L'azote peut avoir des nombres d'oxydation qui varient de –3 à +5. Laquelle des propositions suivantes est correcte ?

- ❑ a. Le nombre d'oxydation de l'atome d'azote dans l'ion nitrate vaut +4.
- ❑ b. Le nombre d'oxydation de l'atome d'azote dans l'hydrazine (N_2H_4) vaut –4.
- ❑ c. Le nombre d'oxydation de l'atome d'azote dans le monoxyde de diazote vaut 0.
- ❑ d. Le nombre d'oxydation de l'atome d'azote dans l'ion NO_2^- vaut +5.
- ❑ e. Le nombre d'oxydation de l'atome d'azote dans l'hydroxylamine (NH_2OH) vaut –1.

2. Parmi les réactions suivantes en milieu aqueux, indiquez celles qui sont des réactions d'oxydo-réduction.
1) $PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$
2) $Cu + 2\ AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3) + 2\ Ag$
3) $CO_2 + 2\ LiOH \rightarrow Li_2CO_3 + H_2O$
4) $FeCl_2 + 2\ NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + 2\ NaCl$
5) $CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow 2\ H_2O + CO_2$

- ❑ a. 2, 3
- ❑ b. 4, 5
- ❑ c. 1, 2, 5
- ❑ d. 1, 2, 3
- ❑ e. 1, 2, 3, 4

3. Parmi les transformations suivantes en milieu aqueux :
(1) $CrO_4^{2-} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$; (2) $BrO_3^- \rightarrow BrO^-$; (3) $H_2O_2 \rightarrow O_2$;
(4) $H_3AsO_3 \rightarrow HAsO_4^{2-}$; (5) $Al(OH)_3 \rightarrow Al(OH)_4^-$
La(les)quelle(s) nécessite(nt) un agent réducteur ?

- ❑ a. (1) et (5)
- ❑ b. (2) et (3)
- ❑ c. (1) seul
- ❑ d. (2) seul
- ❑ e. (1) et (4)

4. On fait réagir du nitrate d'hydrogène aqueux avec du sulfure d'hydrogène aqueux, pour former du monoxyde d'azote gazeux et du soufre solide. Au départ de deux moles de nitrate d'hydrogène :

- ❑ a. Le coefficient stœchiométrique du monoxyde d'azote vaut 3.
- ❑ b. Le coefficient stœchiométrique du sulfure d'hydrogène vaut 1.
- ❑ c. On forme deux moles d'eau.
- ❑ d. On forme deux moles de soufre.
- ❑ e. Toutes ces propositions sont fausses.

Copyright © 2017 Dunod.

5. **La réaction non équilibrée suivante représente une réaction qui se produit en milieu basique :**



$$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_2 + CO_3^{2-}$$

Combien de moles de MnO_4^- sont nécessaires pour produire 1 mole de CO_3^{2-} ?

❑ a. 1/3 mole

❑ b. 1/2 mole

❑ c. 1 mole

❑ d. 2 moles

❑ e. 3 moles

6. **Lorsque le dioxygène réagit avec l'ion Fe^{2+} en milieu acide, il se forme l'ion Fe^{3+} et de l'eau. Si cette réaction est équilibrée stœchiométriquement en utilisant des coefficients entiers et les plus petits possibles, quelle sera la valeur du coefficient stœchiométrique de l'ion H^+ ?**

❑ a. 2

❑ b. 8

❑ c. 1

❑ d. 4

❑ e. 6

7. **Laquelle des propositions suivantes est correcte ?**

❑ a. Le diiode solide peut oxyder des ions Fe^{2+}.

❑ b. On observera une réaction lorsqu'on trempe une lame de cuivre métallique dans une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

❑ c. L'action d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène sur une lame d'étain métallique est plus spontanée que l'action du dichlore gazeux sur cette même lame.

❑ d. La réaction Sn^{4+} (*aq*) + Sn (*s*) $\rightleftharpoons$ 2 Sn^{2+} (*aq*) est une réaction spontanée.

❑ e. La réaction Fe (*s*) + 2 Fe^{3+} (*aq*) $\rightleftharpoons$ 3 Fe^{3+} (*aq*) est une réaction non spontanée.

8. **On brûle 25,0 g d'un échantillon impur de soufre dans un excès d'air à 20 ºC et sous 770 mmHg. Le gaz qui s'échappe passe dans une solution aqueuse de nitrate de cérium(IV). L'acide formé permet de réduire le sel de cérium(IV) en sel de cérium(III). Lorsque tout le gaz (sous forme d'acide en phase aqueuse) a réagi, on ajoute une solution de chlorure de baryum au sulfate d'hydrogène formé. Le précipité obtenu est filtré, lavé, séché et pesé. Sa masse est de 134,21 g. Si l'ensemble des opérations engendre une perte de 12,0 % en mole de S, la teneur en soufre dans l'échantillon est de :**

❑ a. 79,8 %

❑ b. 80,3 %

❑ c. 83,6 %

❑ d. 84,7 %

❑ e. 85,1 %

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

9. **L'ion $Cr_2O_7^{2-}$ réagit en milieu acide avec du Fe^{2+} pour former du Cr^{3+} et du Fe^{3+}. Si au cours d'un titrage, 32,3 mL de dichromate de potassium (0,100 mol · L^{-1}) réagissent avec l'entièreté du Fe^{2+}, le nombre de moles de Fe^{3+} formées sera égal à :**

- ❑ a. $5{,}38 \cdot 10^{-4}$ mol
- ❑ b. $3{,}23 \cdot 10^{-3}$ mol
- ❑ c. $1{,}94 \cdot 10^{-2}$ mol
- ❑ d. $5{,}38 \cdot 10^{-1}$ mol
- ❑ e. $0{,}20 \cdot 10^{-1}$ mol

10. **L'ion MnO_4^- réagit, en milieu aqueux acide, avec du Fe^{2+} pour former du Mn^{2+} et du Fe^{3+}. Si, au cours du titrage, 32,3 mL de permanganate de potassium (0,050 mol · L^{-1}) réagissent avec 10,0 mL de Fe^{2+}, la concentration de Fe^{2+} sera égale à :**

- ❑ a. 0,032 mol · L^{-1}
- ❑ b. 0,320 mol · L^{-1}
- ❑ c. 0,404 mol · L^{-1}
- ❑ d. 0,808 mol · L^{-1}
- ❑ e. 8,080 mol · L^{-1}

11. **On construit une pile basée sur la réaction suivante :**



$$3\ M\ (s) + 2\ Fe^{3+}\ (aq) \rightarrow 3\ M^{2+}\ (aq) + 2\ Fe\ (s)$$

Si la différence de potentiel standard de cette pile est de +1,81 V, le potentiel standard du couple $M^{2+}(aq)/M(s)$ est de :

- ❑ a. –0,13 V
- ❑ b. –0,40 V
- ❑ c. –1,77 V
- ❑ d. –1,85 V
- ❑ e. –2,87 V

12. **On considère la pile suivante :**

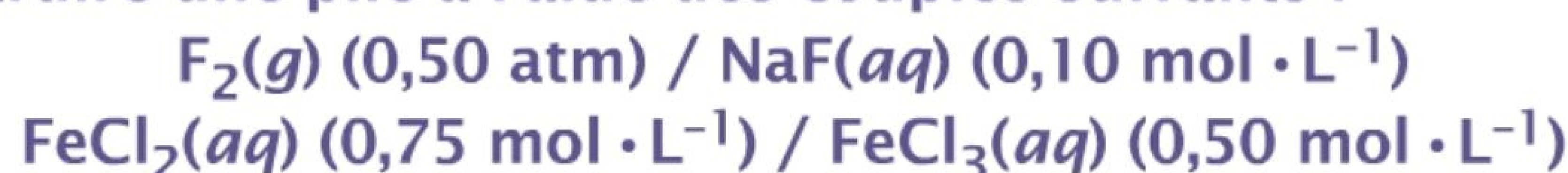


$$Ag(s)\ |\ AgNO_3(aq)\ 0{,}10\ mol \cdot L^{-1}\ \|\ NaCl(aq)\ 0{,}01\ mol \cdot L^{-1}\ |\ Cl_2(g)\ 0{,}75\ atm\ |\ Pt(s)$$

Laquelle des propositions suivantes est correcte ?

- ❑ a. L'anode est l'électrode de platine.
- ❑ b. À la cathode, aura lieu la réaction : $Ag(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + 1\ e^-$
- ❑ c. Les électrons vont de l'électrode de platine vers celle d'argent.
- ❑ d. La force électromotrice de cette pile à 25 °C vaut +0,734 V.
- ❑ e. Dans le pont salin, constitué d'une solution de nitrate de potassium saturée, les cations K^+ migrent vers le compartiment anodique et les anions NO_3^- vers le compartiment cathodique.

13. **On veut construire une pile à l'aide des couples suivants :**



$$F_2(g)\ (0{,}50\ atm)\ /\ NaF(aq)\ (0{,}10\ mol \cdot L^{-1})$$

$$FeCl_2(aq)\ (0{,}75\ mol \cdot L^{-1})\ /\ FeCl_3(aq)\ (0{,}50\ mol \cdot L^{-1})$$

Laquelle des propositions suivantes est correcte ?

- ❑ a. L'équation équilibrée de la réaction qui se produira lorsqu'on place ces deux couples en présence est : $F_2(g) + 2\ FeCl_2(aq) + 2\ NaCl(aq) \rightleftharpoons 2\ NaF(aq) + 2\ FeCl_3(aq)$
- ❑ b. Le réducteur de cette réaction est $F_2(g)$.

Copyright © 2017 Dunod.

- ❑ c. La cathode est l'électrode qui plonge dans le compartiment contenant les sels de fer.
- ❑ d. Cette pile peut être décrite par le schéma :

  $Pt(s) \mid F_2(g)$ 0,5 atm $\mid NaF(aq)$ 0,1 mol · L^{-1} $\parallel FeCl_2(aq)$ 0,75 mol · L^{-1}, $FeCl_3(aq)$ 0,5 mol · L^{-1} $\mid Pt(s)$
- ❑ e. La force électromotrice de cette pile à 25 °C vaut +2,29 V.

14. Quelle est la force électromotrice développée par la pile ci-dessous à 25 °C ?
$Ni(s) \mid Ni(NO_3)_2(aq)$ 0,10 mol · L^{-1} $\parallel KCl(aq)$ 0,40 mol · L^{-1} $\mid Cl_2(g)$ 0,50 atm $\mid Pt(s)$

- ❑ a. –1,634 V
- ❑ b. –1,546 V
- ❑ c. +1,170 V
- ❑ d. +1,558 V
- ❑ e. +1,634 V

15. Soit la réaction non équilibrée suivante, à 25 °C : $Br_2\ (l) + Cr\ (s) \rightarrow Cr^{3+}\ (aq) + Br^-\ (aq)$

- ❑ a. La variation d'enthalpie libre standard vaut –104,20 kJ.
- ❑ b. La constante d'équilibre à 25 °C vaut $1{,}88 \cdot 10^{18}$.
- ❑ c. La force électromotrice d'une pile basée sur cette réaction dans les conditions standard serait de +0,32 V.
- ❑ d. Dans des conditions quelconques, la relation de Nernst permettant de calculer la force électromotrice d'une pile basée sur cette réaction est :

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\left[Br^-\right] \cdot \left[Cr^{3+}\right]}{\left[Br_2\right]}$$

- ❑ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

16. Soit la réaction chimique actionnant la pile suivante :



$Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \parallel Cd^{2+}(aq) \mid Cd(s)$

Calculez le ΔG^0_r (en kJ) et la constante d'équilibre de cette réaction à 25 °C.

- ❑ a. +224,0 kJ et $1{,}83 \cdot 10^{39}$
- ❑ b. +69,47 kJ et $6{,}65 \cdot 10^{-13}$
- ❑ c. +34,74 kJ et $8{,}08 \cdot 10^{-7}$
- ❑ d. –69,47 kJ et $6{,}65 \cdot 10^{-13}$
- ❑ e. –69,47 kJ et $1{,}48 \cdot 10^{12}$

17. Pour la pile suivante :



$Cd(s) \mid Cd^{2+}(aq)$ 0,05 mol · L^{-1} $\parallel Co^{2+}(aq)$ 2,00 mol · L^{-1} $\mid Co(s)$

la force électromotrice (E_{pile}) et la variation d'enthalpie libre standard de la réaction (ΔG^0_r) sont, à 25 °C, respectivement égales à :

- ❑ a. +0,167 V et +23,2 kJ
- ❑ b. –0,167 V et –23,2 kJ
- ❑ c. +0,73 V et –140,8 kJ
- ❑ d. –0,084 V et +14,67 kJ
- ❑ e. +0,084 V et –14,67 kJ

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

18. **Soit la réaction non équilibrée : Na (*s*) + H_2O (*l*) $\rightleftharpoons$ NaOH (*aq*) + H_2 (*g*)
Que valent la constante d'équilibre ($K_{éq}$) et la variation d'enthalpie libre standard (ΔG_r^0) de cette réaction dans le sens direct à 25 °C ?**

- ❑ a. $7{,}2 \cdot 10^{31}$ pour $K_{éq}$ et –181 kJ pour ΔG_r^0
- ❑ b. $7{,}2 \cdot 10^{-31}$ pour $K_{éq}$ et +181 kJ pour ΔG_r^0
- ❑ c. $3{,}6 \cdot 10^{63}$ pour $K_{éq}$ et –363 kJ pour ΔG_r^0
- ❑ d. $3{,}6 \cdot 10^{-63}$ pour $K_{éq}$ et +363 kJ pour ΔG_r^0
- ❑ e. $1{,}0 \cdot 10^{126}$ pour $K_{éq}$ et –683 kJ pour ΔG_r^0

19. **À 25 °C, quelle est la force électromotrice standard d'une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle un électron est échangé entre un réducteur et un oxydant et dont la constante d'équilibre vaut $5{,}0 \cdot 10^3$?**

- ❑ a. +0,002 V
- ❑ b. +0,018 V
- ❑ c. +0,026 V
- ❑ d. +0,219 V
- ❑ e. +1,284 V

20. **L'électrolyse de $MgCl_2$ aqueux produit un dépôt de 20,0 g de magnésium solide à l'électrode. Si exactement la même quantité d'électricité est appliquée à une solution d'ions Cr^{X+}, 28,5 g de chrome métallique sont recueillis. Quelle serait la charge X ?**

- ❑ a. 5
- ❑ b. 4
- ❑ c. 3
- ❑ d. 2
- ❑ e. 1

21. **Si une solution aqueuse de HNO_3 est électrolysée pendant 22,0 min sous un courant continu de 1,80 A, quel volume de H_2(*g*) sera collecté à la cathode, à 25 °C et sous une pression de 752 mmHg ?**

- ❑ a. $4 \cdot 10^{-4}$ L
- ❑ b. $8 \cdot 10^{-4}$ L
- ❑ c. 0,304 L
- ❑ d. 0,607 L
- ❑ e. 30,8 L

22. **Combien de temps faut-il pour effectuer l'électrolyse totale de 500 mL de Cr^{3+}(*aq*) 0,75 mol · L^{-1} en Cr^{2+}(*aq*) avec un courant de 5,00 A ?**

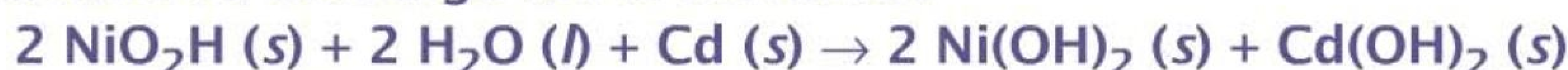
- ❑ a. 2 heures 36 minutes
- ❑ b. 2 heures 36 secondes
- ❑ c. 2 minutes 36 secondes
- ❑ d. 723,6 minutes
- ❑ e. 7 236 minutes

23. **Une pile Zn(*s*) | Zn^{2+}(*aq*) ‖ H^+(*aq*) | H_2(*g*) | Pt(*s*) débite un courant de 3,6 ampères durant 5 minutes. Quel volume de chlorure d'hydrogène 37 % (*d* = 1,19) devrait-on ajouter à 860 mg de magnésium pour obtenir le même dégagement gazeux ?**

- ❑ a. $9{,}27 \cdot 10^{-5}$ L
- ❑ b. $9{,}27 \cdot 10^{-4}$ L
- ❑ c. $9{,}27 \cdot 10^{-3}$ L
- ❑ d. $9{,}27 \cdot 10^{-2}$ L
- ❑ e. Aucune de ces réponses n'est correcte.

Copyright © 2017 Dunod.

24. Mieux que le dopage physiologique, certains cyclistes ont été suspectés de « dopage mécanique », en cause la possibilité d'utilisation d'un vélo électrique lors de récents Tour des Flandres et Paris-Roubaix. L'Union Cycliste internationale confirme la faisabilité technique d'un tel dispositif basé sur une pile « Ni-Cd » dont la réaction de décharge est la suivante :



$$2\ NiO_2H\ (s) + 2\ H_2O\ (l) + Cd\ (s) \rightarrow 2\ Ni(OH)_2\ (s) + Cd(OH)_2\ (s)$$

Laquelle des propositions suivantes est correcte ?

- ❑ a. À la cathode se déroule la réaction : $Cd(OH)_2(s) + 2\ e^- \rightleftharpoons Cd(s) + 2\ OH^-(aq)$
- ❑ b. L'anode de cette pile est constituée par le couple Cd/Cd^{2+}.
- ❑ c. Dans cette pile, la réaction d'oxydation est :



$$Ni(OH)_2(s) + OH^-(aq) \rightleftharpoons NiO_2H(s) + H_2O(l) + e^-$$

- ❑ d. Si on connecte la borne négative d'une source de courant continu à l'anode et la borne positive à la cathode, on recharge la pile. Durant une recharge de 25 minutes, si on fait passer un courant de 0,5 ampère, la masse de cadmium métallique formée est de 800 mg.
- ❑ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

25. On considère la pile suivante :

$Ag(s)\ |\ Ag^+(aq)$ 0,10 mol · L^{-1} || $Fe^{2+}(aq)$ 0,10 mol · L^{-1}, $Fe^{3+}(aq)$ 0,05 mol · L^{-1} | $Pt(s)$



10 mL (compartiment Ag) — **10 mL** (compartiment Fe/Pt)

- ❑ a. L'équation équilibrée de la réaction spontanée, qui a lieu lorsque la pile fonctionne dans les conditions décrites à 25 °C, est : $2\ Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2\ Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$
- ❑ b. La force électromotrice de la pile mentionnée ci-dessus est de –0,029 V.
- ❑ c. Après avoir débité un courant de 0,01 ampère durant 300 secondes, la force électromotrice de la pile vaut +0,012 V.
- ❑ d. Lorsque la pile est complètement déchargée, la concentration en ions $Ag^+(aq)$ est de 0,039 mol · L^{-1}.
- ❑ e. Lorsque la pile est complètement déchargée, la concentration en ions $Fe^{3+}(aq)$ est de 0,039 mol · L^{-1}.

Retrouvez des QCM supplémentaires sur la page associée à l'ouvrage sur le site dunod.com.



Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. **e.** Calculons les nombres d'oxydation pour chaque proposition :

NO_3^- : $x + 3 \times (-2) = -1 \rightarrow x = +5$

N_2H_4 : $2x + 4 \times (+1) = 0 \rightarrow x = -2$

N_2O : $2x + (-2) = 0 \rightarrow x = +1$

NO_2^- : $x + 2 \times (-2) = -1 \rightarrow x = +3$

NH_2OH : $x + 2 \times (+1) + (-2) + (+1) = 0 \rightarrow x = -1$

La proposition **e)** est correcte.

2. **c.** Comme une réaction d'oxydo-réduction est une réaction au cours de laquelle les nombres d'oxydation de certains éléments varient, recherchons les états d'oxydation des éléments impliqués pour chaque réaction.

La première réaction est une réaction d'oxydo-réduction car l'élément phosphore passe d'un état d'oxydation +3 [dans PCl_3] à un état d'oxydation +5 [dans PCl_5] et l'élément chlore passe d'un état d'oxydation 0 [dans Cl_2] à un état d'oxydation –1 [dans PCl_5].

La deuxième réaction est une réaction d'oxydo-réduction car l'élément cuivre passe d'un état d'oxydation 0 [dans Cu] à un état d'oxydation +2 [dans $Cu(NO_3)_2$, c'est-à-dire Cu^{2+}] et l'élément argent passe d'un état d'oxydation +1 [dans $AgNO_3$, c'est-à-dire Ag^+] à un état d'oxydation 0 [dans Ag].

La troisième réaction n'est pas une réaction d'oxydo-réduction : aucun élément ne voit son état d'oxydation varier. Cette réaction est une réaction acido-basique (voir chapitre 3).

La quatrième réaction n'est pas une réaction d'oxydo-réduction : aucun élément ne voit son état d'oxydation varier. Cette réaction est une réaction de précipitation.

La dernière réaction est une réaction d'oxydo-réduction car l'élément carbone passe d'un état d'oxydation –4 [dans CH_4] à un état d'oxydation +4 [dans CO_2] et l'élément oxygène passe d'un état d'oxydation 0 [dans O_2] à un état d'oxydation –2 [dans H_2O]. Cette réaction est également une réaction de combustion.

3. **d.** Si une transformation nécessite un agent réducteur, c'est que cette transformation est une réaction de réduction. Dans une réaction de réduction, le nombre d'oxydation de l'élément impliqué *diminue.*

Regardons donc dans quelle transformation le nombre d'oxydation de l'élément impliqué diminue.

La première transformation (1) n'est pas une réaction d'oxydo-réduction puisque le nombre d'oxydation de l'élément chrome ne varie pas. Il est de +6 dans CrO_4^{2-} et dans $Cr_2O_7^{2-}$. Cette transformation ne nécessite donc pas d'agent réducteur.

Dans la deuxième proposition (2), le nombre d'oxydation de l'élément brome est de +5 dans BrO_3^- et de +1 dans BrO^-. C'est une réaction de réduction (BrO_3^- jouant le rôle d'oxydant). **Cette transformation nécessite donc bien un agent réducteur**.

Dans la troisième proposition (3), le nombre d'oxydation de l'élément oxygène est de –1 dans H_2O_2 et de 0 dans O_2. C'est une réaction d'oxydation (H_2O_2 jouant le rôle de réducteur). Cette transformation nécessite donc un agent oxydant et non réducteur.

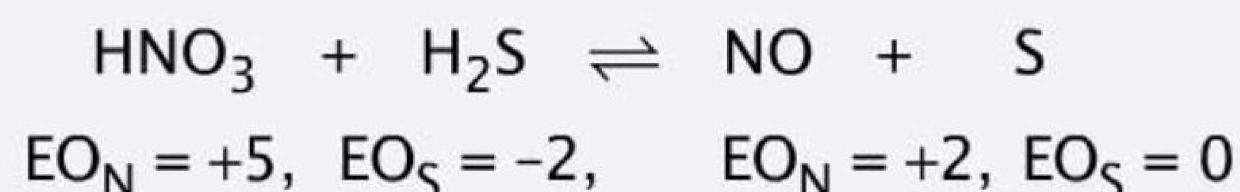
Dans la quatrième proposition (4), le nombre d'oxydation de l'élément arsenic est de +3 dans H_3AsO_3 et de +5 dans $HAsO_4^{2-}$. C'est à nouveau une réaction d'oxydation. Cette transformation nécessite donc un agent oxydant et non réducteur.

La dernière transformation (5) n'est pas une réaction d'oxydo-réduction puisque le nombre d'oxydation de l'élément aluminium ne varie pas. Il est de +3 dans $Al(OH)_3$ et dans $Al(OH)_4^-$. Cette transformation ne nécessite donc pas d'agent réducteur. C'est une réaction de complexation (voir chapitre 4).

Copyright © 2017 Dunod.

4. **e.** Écrivons l'équation pondérée de cette réaction (voir fiche 3). Pour cela, il s'agit tout d'abord d'identifier l'espèce qui est oxydée et celle qui est réduite en considérant les états d'oxydation des éléments impliqués dans la réaction.

L'azote passe d'un état d'oxydation +5 (dans HNO_3) à un état d'oxydation +2 (dans NO), alors que le soufre passe d'un état d'oxydation –2 (dans H_2S) à un état d'oxydation 0 (dans S).



$$HNO_3 + H_2S \rightleftharpoons NO + S$$
$$EO_N = +5,\ EO_S = -2, \quad EO_N = +2,\ EO_S = 0$$

Le soufre est donc oxydé. La demi-équation d'oxydation s'écrit, en indiquant le nombre d'électrons cédés et en tenant compte des atomes d'hydrogène (car la réaction s'effectue en milieu acide) et de l'équilibre des charges : $H_2S \rightleftharpoons S + 2\ e^- + 2\ H^+$

L'azote est, quant à lui, réduit. La demi-équation de réduction s'écrit donc, en indiquant le nombre d'électrons captés et en tenant compte de l'équilibre des charges et de la balance des atomes d'hydrogène et d'oxygène : $4\ H^+ + NO_3^- + 3\ e^- \rightleftharpoons NO + 2\ H_2O$

Remarque

HNO_3 peut être écrit sous forme d'ions car cet acide est fort (voir chapitre 3).

L'équation globale pondérée s'obtient en combinant les deux demi-équations et en veillant à ce que le nombre d'électrons cédés par oxydation soit égal au nombre d'électrons captés lors de la réduction :



$$\left(H_2S(aq) \rightleftharpoons S(s) + 2\ e^- + 2\ H^+(aq)\right) \times 3$$



$$\left(4\ H^+(aq) + NO_3^-(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2\ H_2O(l)\right) \times 2$$

Soit l'équation bilan : $2\ H^+ + 2\ NO_3^- + 3\ H_2S \rightleftharpoons 2\ NO + 3\ S + 4\ H_2O$

c'est-à-dire en écriture moléculaire : $2\ HNO_3(aq) + 3\ H_2S\ (aq) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + 3\ S(s) + 4\ H_2O(l)$

La proposition **e)** est correcte.

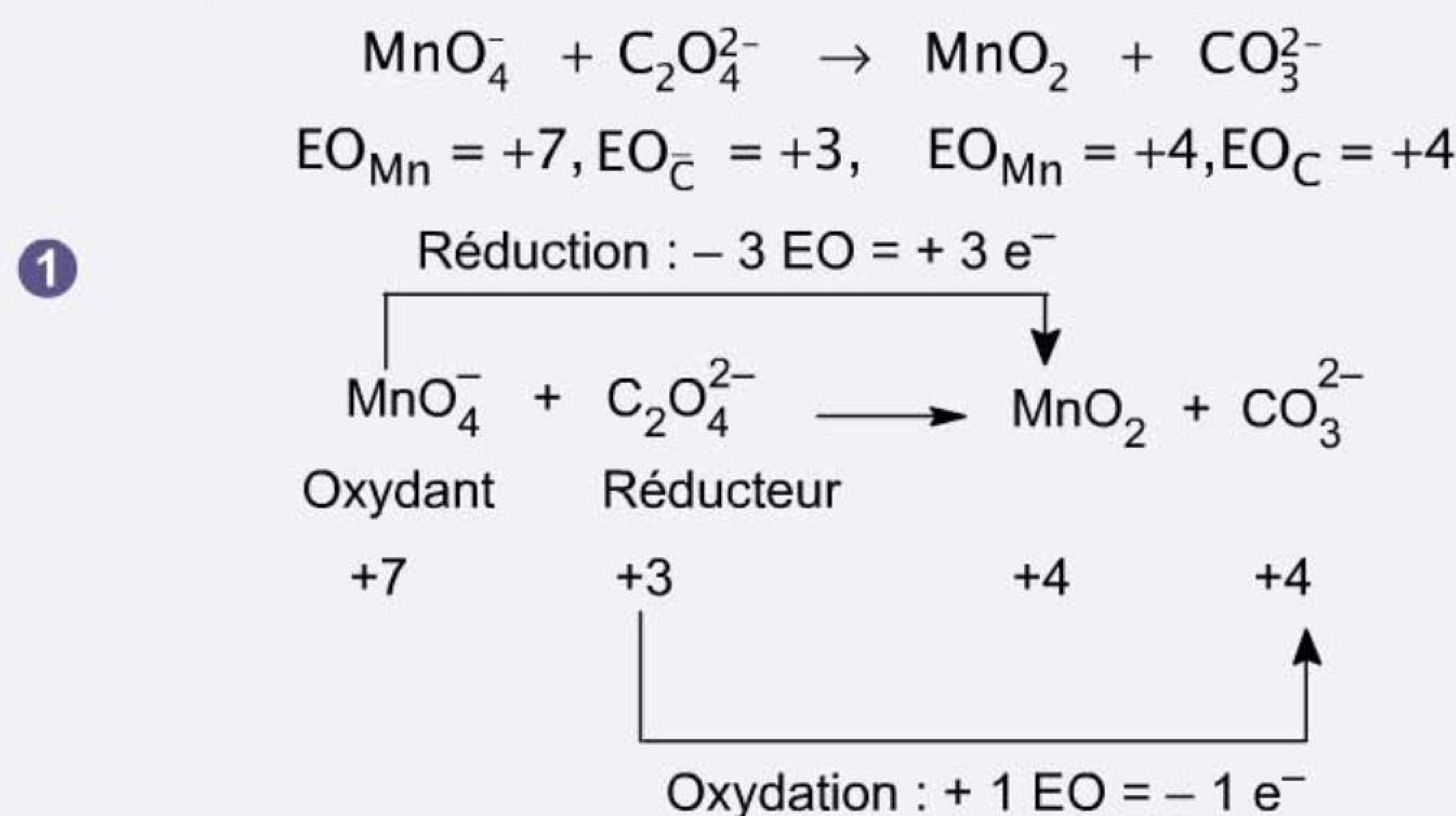
5. **a.** Pour trouver l'équation pondérée de cette réaction, il s'agit tout d'abord d'identifier les espèces qui sont oxydées et celles qui sont réduites en considérant les états d'oxydation des éléments impliqués dans la réaction.

Si on se réfère à la fiche 3, une manière simple et facile d'équilibrer une réaction d'oxydo-réduction est d'appliquer, dans l'ordre, les principes suivants :

1) Trouvez les états d'oxydation des éléments impliqués, tracez les flèches d'oxydation et de réduction, trouvez l'oxydant et le réducteur.

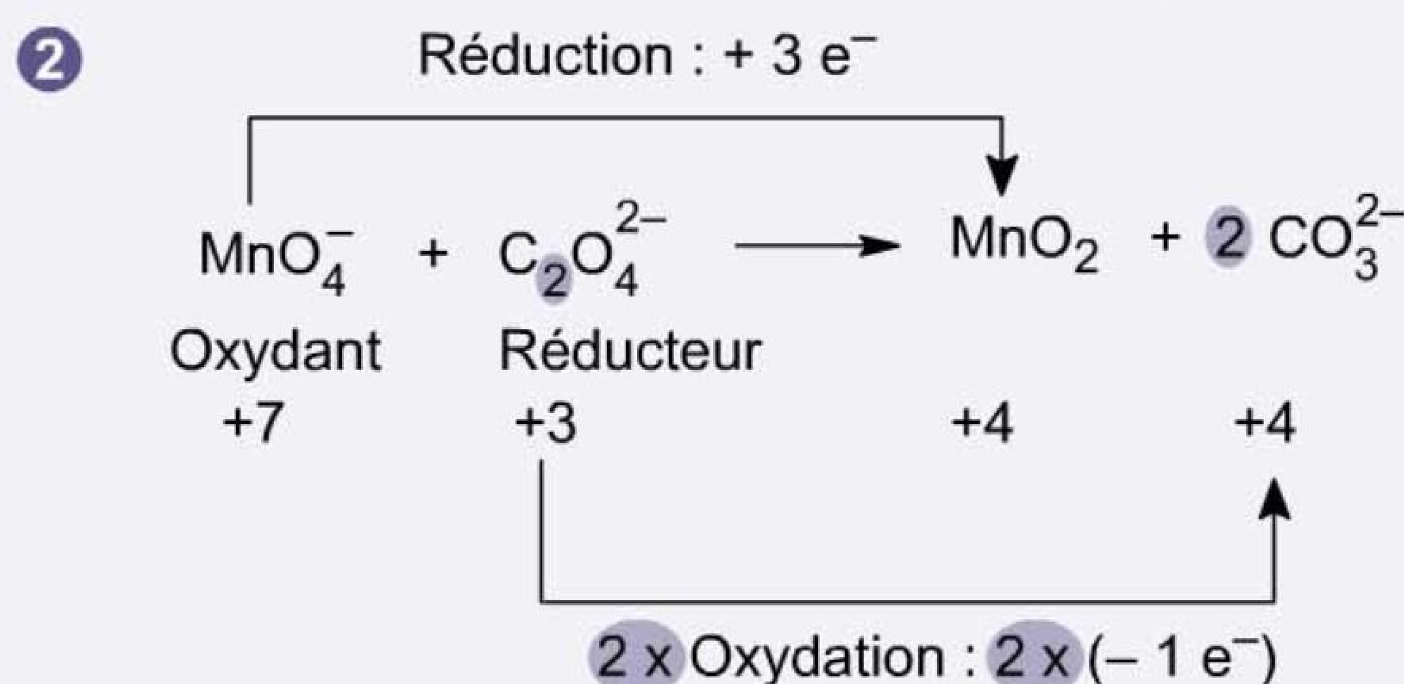
Le manganèse passe d'un état d'oxydation +7 (dans MnO_4^-) à un état d'oxydation +4 (dans MnO_2), alors que chaque atome de carbone passe d'un état d'oxydation ($EO_{\bar{C}}$) +3 (dans $C_2O_4^{2-}$) à un état d'oxydation +4 (dans CO_3^{2-}).

$$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \rightarrow MnO_2 + CO_3^{2-}$$
$$EO_{Mn} = +7, EO_{\bar{C}} = +3, \quad EO_{Mn} = +4, EO_C = +4$$

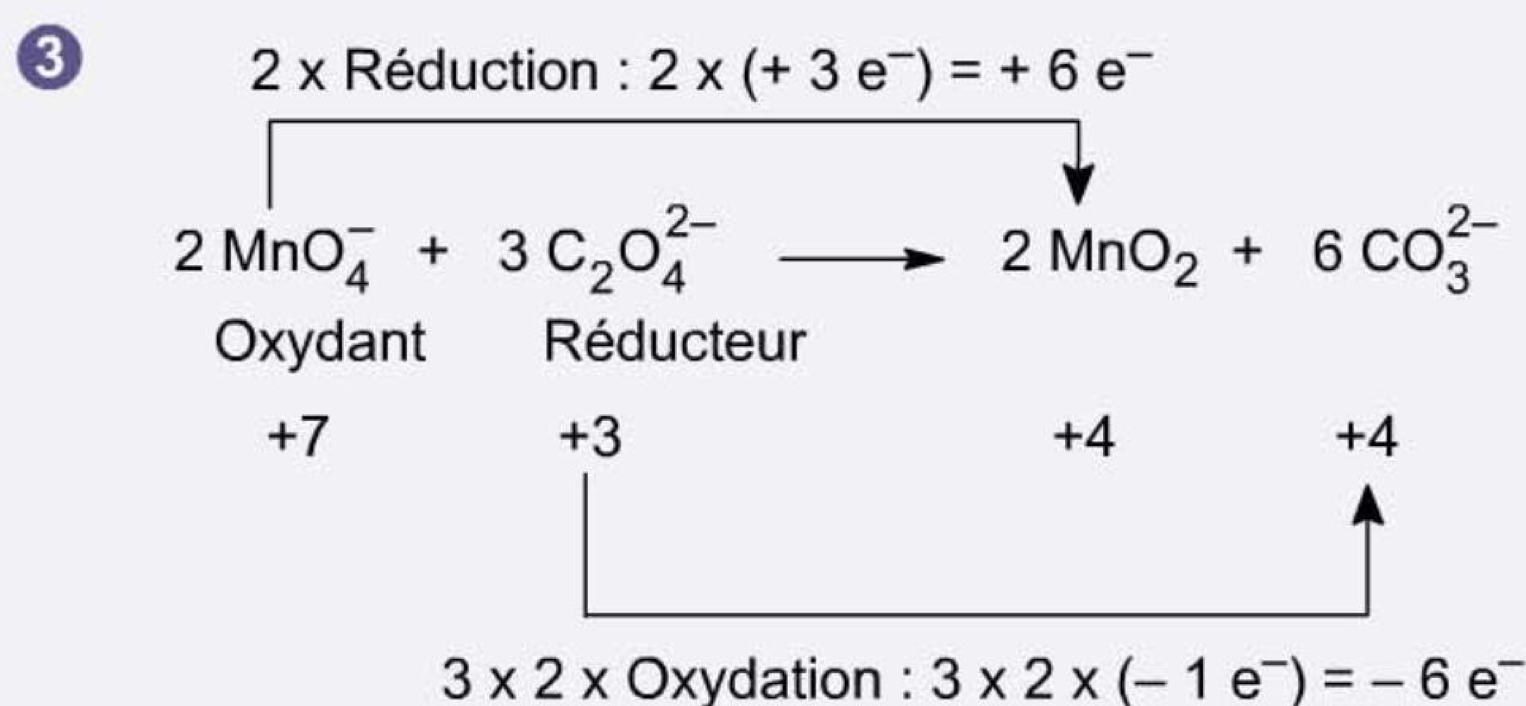


Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

2) Tenez compte des indices affectant les éléments participant à l'oxydo-réduction.



3) Veillez à ce que le nombre d'électrons transférés soit correct.



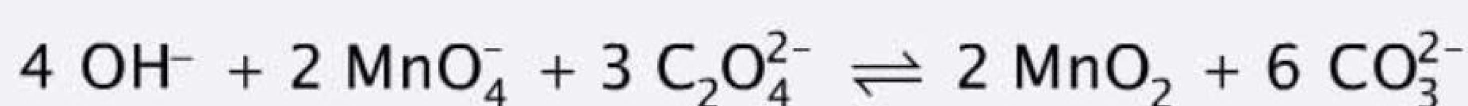
Pour 2 moles de MnO_4^- consommées, se forment 6 moles de CO_3^{2-}. Donc, pour former 1 mole de CO_3^{2-}, il faudra **1/3 moles de MnO_4^-**.

Remarque

Pour équilibrer entièrement l'équation, il faut encore :

4) Combler le déséquilibre de charges entre les deux membres en tenant compte de la nature du milieu réactionnel.

Il y a 8 charges négatives dans le membre de gauche et 12 charges négatives dans le membre de droite. Il faut donc ajouter 4 charges négatives dans le membre de gauche. Comme la réaction s'effectue en milieu basique, il faudra ajouter 4 OH^-. L'équation ionique devient donc :

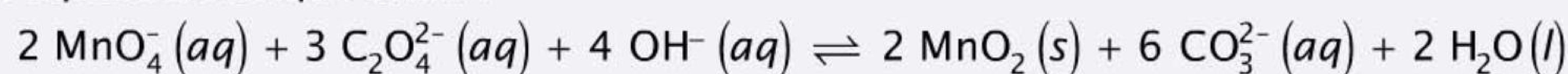


$$4\ OH^- + 2\ MnO_4^- + 3\ C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2\ MnO_2 + 6\ CO_3^{2-}$$

5) Ajouter, si nécessaire, des molécules H_2O dans l'un ou l'autre membre afin d'équilibrer les atomes O et H.

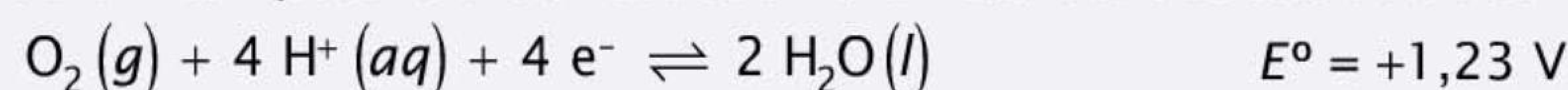
Il y a 4 atomes d'hydrogène et 24 atomes d'oxygène dans le membre de gauche. Il n'y a que 22 atomes d'oxygène dans le membre de droite. Il faut donc ajouter 2 molécules d'H_2O dans le membre de droite.

Soit l'équation ionique bilan :



$$2\ MnO_4^-(aq) + 3\ C_2O_4^{2-}(aq) + 4\ OH^-(aq) \rightleftharpoons 2\ MnO_2(s) + 6\ CO_3^{2-}(aq) + 2\ H_2O(l)$$

6. **d.** Afin d'obtenir l'équation équilibrée de la réaction proposée, classons les couples en présence selon leur potentiel de réduction (voir table 5 des tables de constantes).



$$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightleftharpoons 2\ H_2O(l) \qquad E° = +1{,}23\ V$$



$$Fe^{3+}(aq) + 1\ e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad E° = +0{,}77\ V$$

En appliquant la « règle du γ » (voir fiche 10) et en veillant à ce que le nombre d'électrons cédés par oxydation soit égal au nombre d'électrons captés lors de la réduction, l'équation ionique globale équilibrée en utilisant des coefficients entiers (non fractionnaires) et les plus petits possibles est :



$$O_2(g) + 4\ Fe^{2+}(aq) + \mathbf{4}\ H^+(aq) \rightleftharpoons 2\ H_2O(l) + 4\ Fe^{3+}(aq)$$

Copyright © 2017 Dunod.

7. **d.** Pour répondre à cette question, il faut comparer les potentiels standard de réduction des différents couples proposés (voir table 5 des tables de constantes).

Proposition a) : Le premier couple qui intervient est $I_2(s)/I^-(aq)$. L'autre couple fait intervenir des ions $Fe^{2+}(aq)$. Il s'agit soit du couple $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$, soit du couple $Fe^{2+}(aq)/Fe(s)$.

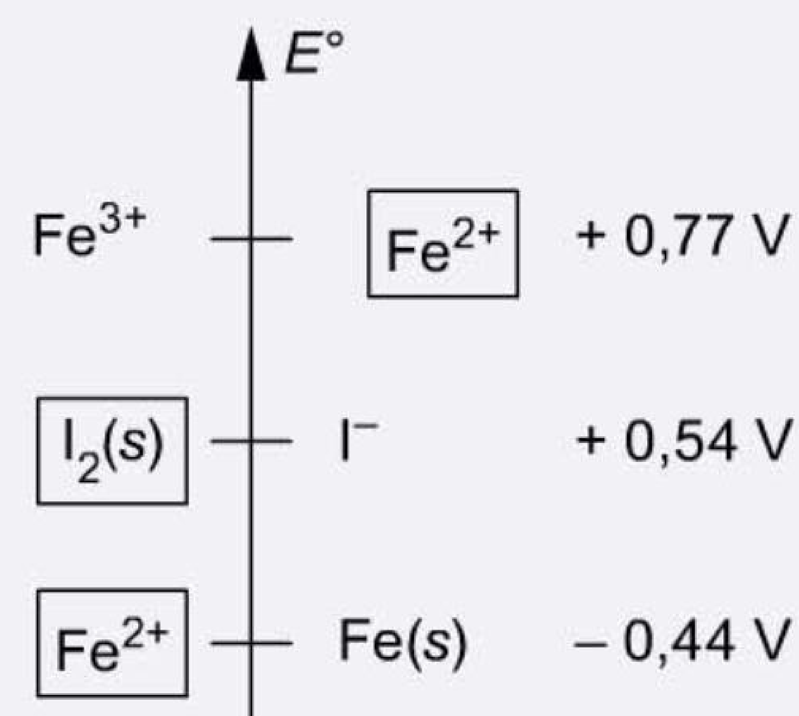
Classons ces couples selon leur potentiel de réduction.



Conseil méthodologique

Dans cette représentation graphique, veillez à respecter le « côté » de chaque espèce par rapport à l'axe vertical. Dans la demi-réaction de réduction (donnée dans la table 5 des tables de constantes), l'espèce à gauche de la flèche d'équilibre s'écrit à gauche de l'axe vertical et correspond à l'oxydant dans le couple.

Nous avons donc :



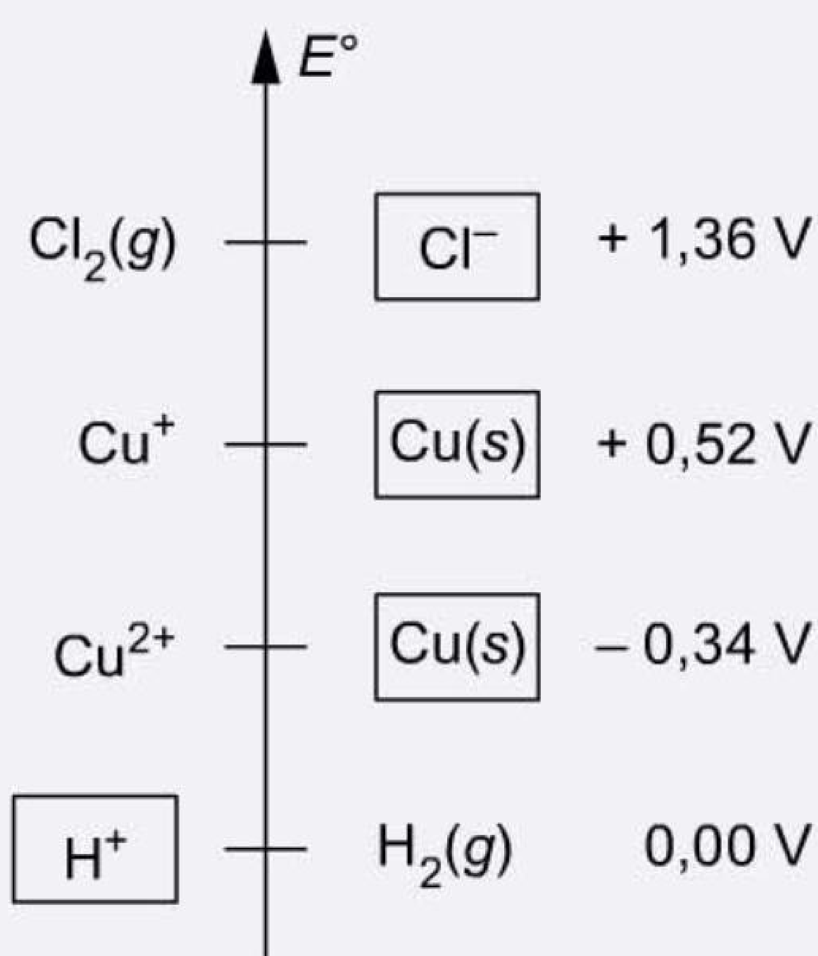


Conseil méthodologique

Pour plus de clarté, encadrez les espèces présentes dans le milieu afin de voir si un gamma « γ » peut être tracé.

Étant donné que le réactif le plus oxydant réagira toujours avec le réactif le plus réducteur, il est impossible d'appliquer la « règle du γ » (voir fiche 10). Fe^{2+} ne se trouve jamais au niveau des réactifs. Le diiode solide ne pourra donc jamais oxyder des ions Fe^{2+}, mais bien du fer solide.

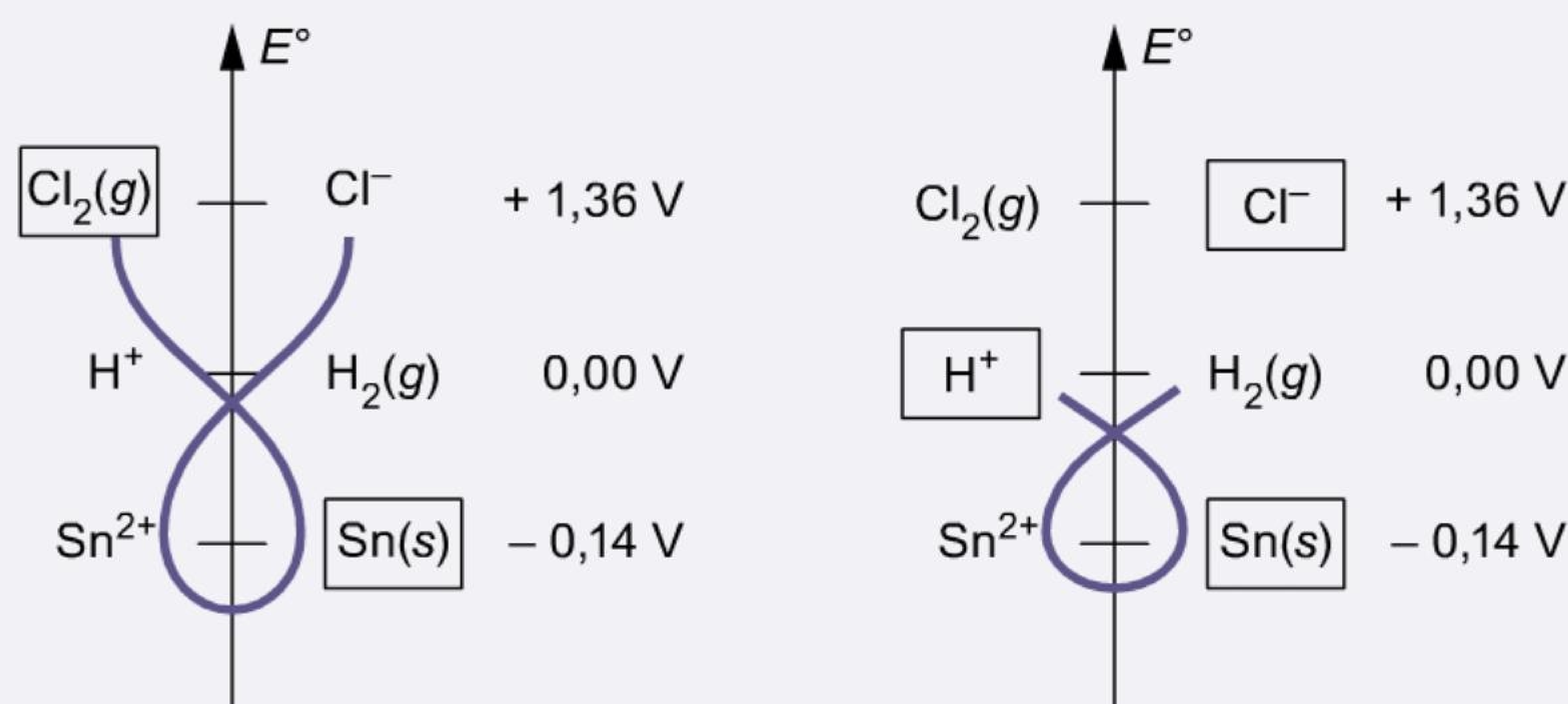
Proposition b) : En phase aqueuse, HCl se dissocie en H^+ et Cl^-. Les couples qui interviennent sont donc $H^+(aq)/H_2(g)$ et $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$. L'autre réactif fait intervenir du cuivre métallique. Il s'agit soit du couple $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$, soit du couple $Cu^+(aq)/Cu(s)$.



Si on classe ces couples selon leur potentiel de réduction, il est à nouveau impossible d'appliquer la « règle du γ ». Il n'y aura donc aucune réaction lorsqu'on trempe une lame de cuivre métallique dans une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

Proposition c) : Les couples en présence sont $H^+(aq)/H_2(g)$, $Sn^{2+}(aq)/Sn(s)$ et $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



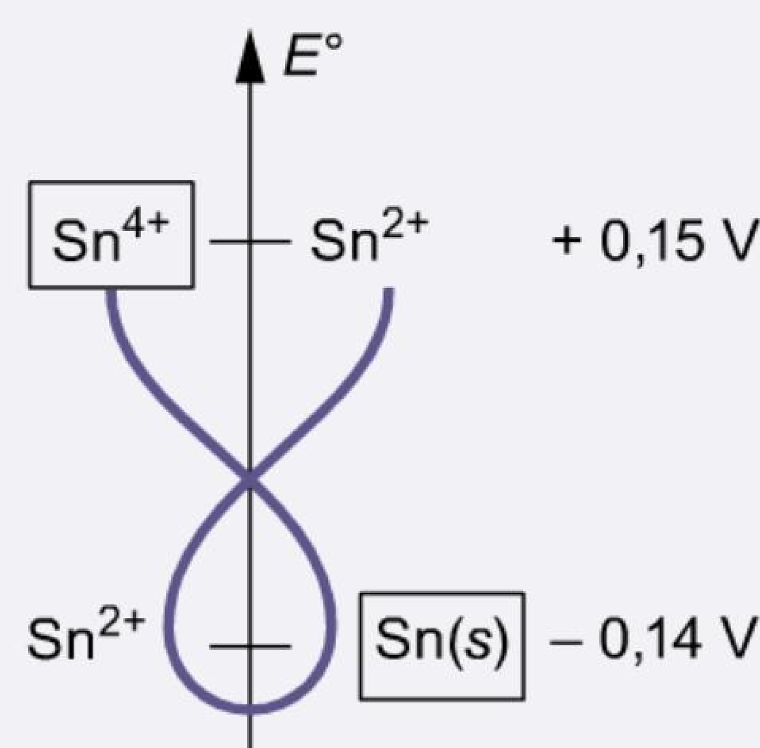
Si on classe ces couples selon leur potentiel de réduction, on observe une différence de potentiel plus grande entre les couples $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$ et $Sn^{2+}(aq)/Sn(s)$ (+1,5 V) qu'entre les couples $H^+(aq)/H_2(g)$ et $Sn^{2+}(aq)/Sn(s)$ (+0,14 V). Une réaction d'oxydo-réduction étant d'autant plus favorable que les couples en présence sont très éloignés dans le tableau des couples rédox (autrement dit que la différence de potentiel entre les couples en présence est importante), la réaction qui se produira le plus spontanément est la réaction entre le dichlore gazeux et la lame d'étain.

Proposition d) : La réaction est spontanée : en effet, la différence de potentiel vaut :

$$E^0_{\text{pile}} = E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} - E^0_{Sn^{2+}/Sn} = 0{,}15 \text{ V} - (-0{,}14 \text{ V}) = +0{,}29 \text{ V}$$

Si la différence de potentiel est positive, alors $\Delta G^0_r = -n \cdot F \cdot E^0_{\text{pile}}$ est négatif et la réaction est spontanée.

L'utilisation de la « règle du γ » amènerait à la même conclusion : la réaction entre $Sn^{4+}(aq)$ et $Sn(s)$ est spontanée.



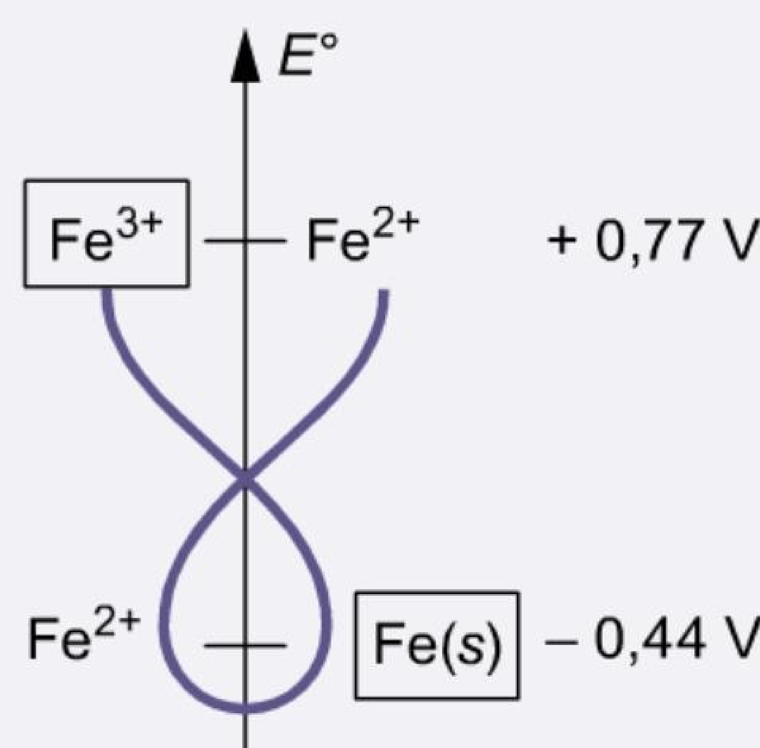
→ La proposition d) est correcte.

Proposition e) : La différence de potentiel vaut :

$$E^0_{\text{pile}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Fe^{2+}/Fe} = 0{,}77 \text{ V} - (-0{,}44 \text{ V}) = +1{,}21 \text{ V}$$

La réaction est donc spontanée.

L'utilisation de la « règle du γ » amènerait à la même conclusion : la réaction entre $Fe^{3+}(aq)$ et $Fe(s)$ est spontanée.

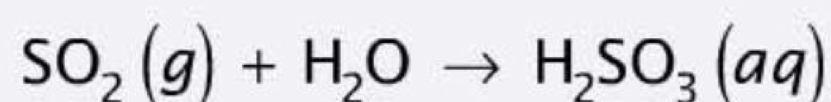


Copyright © 2017 Dunod.

8. **c.** En milieu aqueux, les équations équilibrées intervenant dans ce problème sont les suivantes :



$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$



$$SO_2(g) + H_2O \rightarrow H_2SO_3(aq)$$



$$H_2SO_3 + 2\ Ce^{4+} + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\ Ce^{3+} + 2\ H^+$$

En milieu aqueux : $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4(s) + 2\ HCl$
Suite à ce processus, on obtient 134,21 g de $BaSO_4(s)$ qui a précipité.

La quantité de matière de sulfate de baryum est donc :

$$n_{BaSO_4} = \frac{m_{BaSO_4}}{M_{BaSO_4}} = \frac{134{,}21\ g}{233{,}39\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}575\ mol$$

D'après la stœchiométrie,

$$n_{BaSO_4} = n_{H_2SO_4} \left(= n_{H_2SO_3} = n_{SO_2}\right) = n_S = 0{,}575\ mol$$



Conseil méthodologique

Lorsque plusieurs équations sont impliquées, veillez à avoir le même coefficient stœchiométrique devant les substances identiques.

On avait au départ x mol de S. Comme on a perdu, au cours du processus, 12 % en mole de S :

$n_S = x - 0{,}12\ x = 0{,}575 \rightarrow x = 0{,}653$ mol (de la quantité initiale)

La masse de soufre au départ s'obtient grâce à :

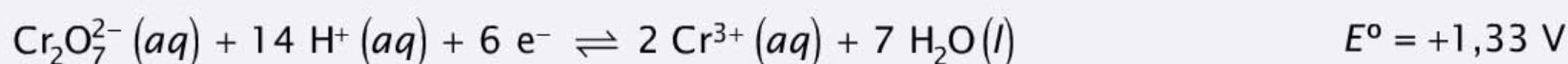
$$m_S = n_S \cdot M_S = x \cdot M_S = 0{,}653\ mol \times 32{,}06\ g \cdot mol^{-1} = 20{,}94\ g$$

Dès lors, la teneur en soufre dans l'échantillon de départ est de :

$$\frac{\text{masse de soufre}}{\text{masse de l'échantillon}} \cdot 100\ \% = \frac{20{,}9\ g}{25{,}0\ g} \times 100\ \% = \mathbf{83{,}6\ \%}$$

9. **c.** Écrivons l'équation pondérée de la réaction proposée.

Pour cela, dans un premier temps, classons les couples en présence selon leur potentiel de réduction (voir table 5 des tables de constantes).



$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq) + 6\ e^- \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l)$ $\qquad E° = +1{,}33$ V



$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$ $\qquad E° = +0{,}77$ V

En appliquant la « règle du γ » ou en considérant que le plus petit potentiel contient le réducteur et le plus grand l'oxydant, et en veillant à ce que le nombre d'électrons cédés par oxydation soit égal au nombre d'électrons captés lors de la réduction, l'équation ionique globale équilibrée de la réaction est :



$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6\ Fe^{2+}(aq) + 14\ H^+(aq) \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+}(aq) + 6\ Fe^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l)$$

La quantité de matière d'ions dichromate est :

$$n_{Cr_2O_7^{2-}} = C_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot V_{Cr_2O_7^{2-}} = 0{,}100\ mol \cdot L^{-1} \times 32{,}3 \cdot 10^3\ L = 3{,}23 \cdot 10^3\ mol$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, une mole d'ions dichromate donne 6 moles d'ions fer(III) :

$$n_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{1}{6} n_{Fe^{3+}}$$

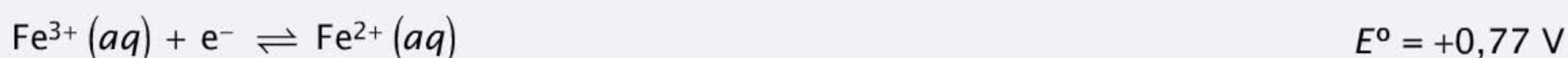
Donc $n_{Fe^{3+}} = 6 \cdot n_{Cr_2O_7^{2-}} = 6 \times 3{,}23 \cdot 10^3$ mol = **0,0194 mol**

10. **d.** Écrivons l'équation pondérée de la réaction proposée.

Pour cela, classons dans un premier temps les couples en présence selon leur potentiel de réduction (voir table 5 des tables de constantes).



$MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$ $\qquad E° = +1{,}51$ V



$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$ $\qquad E° = +0{,}77$ V

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

En appliquant la « règle du γ » et en veillant à ce que le nombre d'électrons cédés par oxydation soit égal au nombre d'électrons captés lors de la réduction, l'équation ionique globale équilibrée de la réaction est :



$$MnO_4^-(aq) + 5\ Fe^{2+}(aq) + 8\ H^+(aq) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 5\ Fe^{3+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$

La quantité de matière d'ions permanganate est :

$$n_{MnO_4^-} = C_{MnO_4^-} \cdot V_{MnO_4^-} = 0{,}05\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 32{,}3 \cdot 10^3\ \text{L} = 1{,}615 \cdot 10^3\ \text{mol}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, une mole d'ions permanganate réagit avec 5 moles d'ions fer(II) : $n_{MnO_4^-} = \frac{1}{5} n_{Fe^{2+}}$

Donc $n_{Fe^{2+}} = 5 \cdot n_{MnO_4^-} = 5 \times 1{,}615 \cdot 10^3\ \text{mol} = 8{,}075 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$

Cette quantité de matière est contenue dans un volume de 10,0 mL. Dès lors, la concentration en ions $Fe^{2+}(aq)$ sera :

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{V_{Fe^{2+}}} = \frac{8{,}075 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{10{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = \mathbf{0{,}808\ mol \cdot L^{-1}}$$

11. **d.** Dans les conditions standard, la différence de potentiel d'une pile est donnée par :

$$E^0_{pile} = E^0_{cathode} - E^0_{anode}$$

Repérons donc le couple impliqué à l'anode (électrode où se déroule l'oxydation) et celui impliqué à la cathode (électrode où se déroule la réduction).

Selon l'équation $3\ M(s) + 2\ Fe^{3+}(aq) \rightleftharpoons 3\ M^{2+}(aq) + 2\ Fe(s)$, c'est l'élément M qui est oxydé (il passe d'un état d'oxydation nul dans M(*s*) à un état d'oxydation +2 dans M^{2+}). C'est donc ce couple qui sera impliqué à l'anode.

Dès lors, on a :

$$E^0_{pile} = E^0_{cathode} - E^0_{anode}$$

$$E^0_{pile} = E^0_{Fe^{3+}/Fe} - E^0_{M^{2+}/M}$$

$$\rightarrow 1{,}81\ \text{V} = -0{,}04\ \text{V} - E^0_{M^{2+}/M}$$

$$\rightarrow E^0_{M^{2+}/M} = \mathbf{-1{,}85\ V}$$

12. **d.** Par convention, dans le schéma d'une pile, le compartiment anodique est à gauche et le compartiment cathodique à droite. Dès lors, le couple impliqué à l'anode est $Ag^+(aq)/Ag(s)$. L'anode est donc l'électrode d'argent. → La proposition a) est fausse.

Le couple impliqué dans le compartiment cathodique est $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$.

La réaction qui se déroulera à la cathode est donc la réduction : $Cl_2(g) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ Cl^-(aq)$

La réaction $Ag(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + e^-$ se déroulera à l'anode → La proposition b) est fausse.

Dans une pile, lorsque celle-ci fonctionne, les électrons passent de l'anode à la cathode. Ici, de l'électrode d'argent vers l'électrode de platine. → La proposition c) est fausse.

La force électromotrice de la pile décrite peut être trouvée grâce à l'équation de Nernst :

$$E_{pile} = E^0_{pile} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q$$

Afin de déterminer le quotient réactionnel *Q*, écrivons l'équation pondérée qui se déroule lorsque la pile fonctionne :



$$2\ Ag(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$



Conseil méthodologique

Pensez toujours à vérifier le schéma d'une pile en vous servant des E^0 des couples impliqués pour vous assurer que l'anode est bien dans le compartiment de gauche.

Copyright © 2017 Dunod.

L'équation de Nernst devient dès lors :

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\left[Ag^+\right]^2 \cdot \left[Cl^-\right]^2}{p_{Cl_2}}$$

c'est-à-dire :

$$E_{\text{pile}} = \left(E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}\right) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\left[Ag^+\right]^2 \cdot \left[Cl^-\right]^2}{p_{Cl_2}}$$

$$E_{\text{pile}} = (1{,}36 - 0{,}80)\ \text{V} - \frac{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}{2\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1}} \times \ln \frac{(0{,}10)^2 \times (0{,}01)^2}{0{,}75}$$

$$E_{\text{pile}} = +\mathbf{0{,}734\ V}$$

→ La proposition **d)** est correcte.



Conseil méthodologique

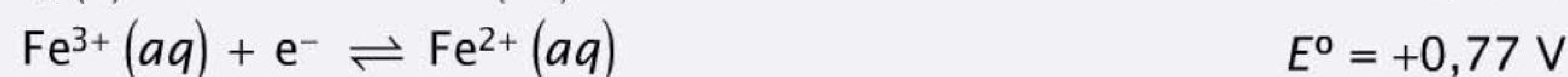
Dans l'équation de Nernst, le quotient réactionnel prend en compte l'activité chimique des espèces, c'est-à-dire la concentration pour les espèces en solution aqueuse (*aq*) diluée et la pression partielle pour les espèces gazeuses (*g*).

Enfin, le rôle du pont salin étant de maintenir l'électroneutralité dans chaque compartiment de la pile lorsque celle-ci fonctionne, comme la concentration en charges positives augmente dans le compartiment anodique (formation d'Ag^+ au cours du temps), il y aura migration d'ions NO_3^- vers ce compartiment. De même, il y aura migration d'ions K^+ vers le compartiment cathodique puisque des ions Cl^- sont formés dans ce compartiment.
→ La proposition e) est fausse.

13. **a.** Dans un premier temps, classons les couples en présence selon leur potentiel de réduction (voir table 5 des tables de constantes).

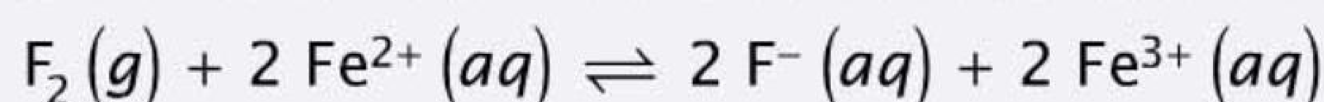


$F_2(g) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ F^-(aq)$ $\qquad E° = +2{,}87$ V



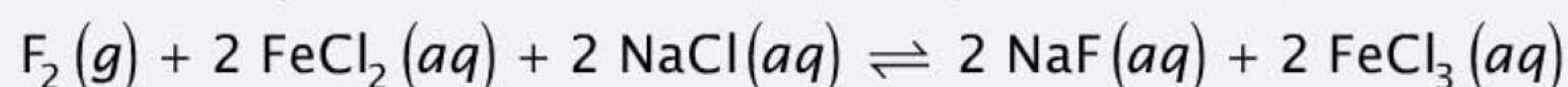
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$ $\qquad E° = +0{,}77$ V

En appliquant la « règle du γ » et en veillant à ce que le nombre d'électrons cédés par oxydation soit égal au nombre d'électrons captés lors de la réduction, l'équation ionique globale équilibrée est :



$$F_2(g) + 2\ Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2\ F^-(aq) + 2\ Fe^{3+}(aq)$$

En tenant compte des ions spectateurs (Na^+ et Cl^-), l'équation moléculaire est :



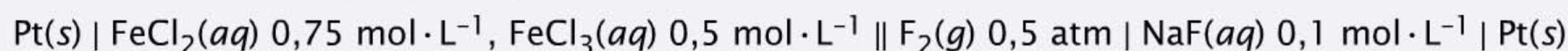
$$F_2(g) + 2\ FeCl_2(aq) + 2\ NaCl(aq) \rightleftharpoons 2\ NaF(aq) + 2\ FeCl_3(aq)$$

→ La proposition **a)** est correcte.

Dans cette équation, $F_2(g)$ est l'oxydant puisque l'élément fluor passe d'un état d'oxydation nul (dans F_2) à un état d'oxydation –1 (dans F^-). Le réducteur est $Fe^{2+}(aq)$ puisque le fer passe d'un état d'oxydation +2 (dans Fe^{2+}) à un état d'oxydation +3 (dans Fe^{3+}). → La proposition b) est fausse.

Par définition, la cathode est l'électrode où se déroule la réduction. Il s'agira donc de l'électrode plongeant dans le compartiment où se déroule la réaction : $F_2(g) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ F^-(aq)$
→ La proposition c) est fausse.

En respectant les conventions d'écriture (c'est-à-dire placer le compartiment anodique à gauche et le compartiment cathodique à droite du schéma), le schéma d'une pile basée sur les couples $F_2(g)/NaF(aq)$ et $FeCl_2(aq)/FeCl_3(aq)$ serait donc :



Pt(*s*) | $FeCl_2(aq)$ 0,75 mol·L^{-1}, $FeCl_3(aq)$ 0,5 mol·L^{-1} || $F_2(g)$ 0,5 atm | NaF(*aq*) 0,1 mol·L^{-1} | Pt(*s*)

→ La proposition d) est fausse.

Enfin, la force électromotrice de cette pile serait :

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\left[F^-\right]^2 \cdot \left[Fe^{3+}\right]^2}{p_{F_2} \cdot \left[Fe^{2+}\right]^2}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

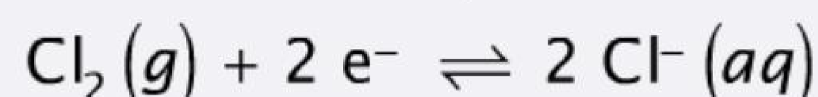
C'est-à-dire, avec $E^0_{pile} = E^0_{cathode} - E^0_{anode} = 2{,}87\ V - 0{,}77\ V = +2{,}10\ V$

$$E_{pile} = 2{,}10\ V - \frac{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}{2\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C \cdot (mol\ e^-)^{-1}} \times \ln \frac{(0{,}10)^2 \times (0{,}50)^2}{0{,}50 \times (0{,}75)^2} = +2{,}16\ V$$

→ La proposition e) est fausse.

14. **e.** Dans une pile, par convention, le compartiment anodique est à gauche du schéma et le compartiment cathodique à droite.

À l'anode, électrode où se déroule l'oxydation, a donc lieu la réaction : $Ni(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2\ e^-$
À la cathode, électrode où se déroule la réduction, a lieu la réaction :



L'équation ionique bilan de la pile dessinée est donc : $Ni(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$

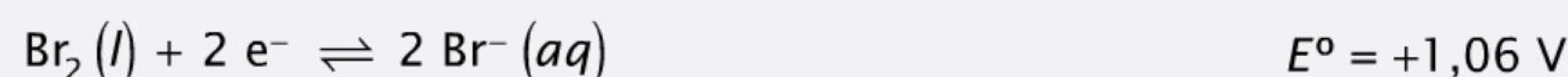
La force électromotrice de la pile s'obtient grâce à la relation de Nernst :

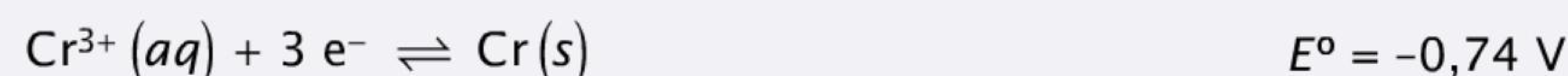
$$E_{pile} = E^0_{pile} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Ni^{2+}] \cdot [Cl^-]^2}{p_{Cl_2}}$$

avec $E^0_{pile} = E^0_{cathode} - E^0_{anode} = 1{,}36\ V - (-0{,}23\ V) = +1{,}59\ V$

$$E_{pile} = 1{,}59\ V - \frac{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}{2\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C \cdot (mol\ e^-)^{-1}} \times \ln \frac{0{,}10 \times (0{,}40)^2}{0{,}50} = \mathbf{+1{,}634\ V}$$

15. **e.** Commençons par équilibrer l'équation proposée. Les couples en présence (classés selon leur potentiel de réduction, voir table 5 des tables de constantes) sont :





Le plus petit potentiel standard des deux couples contient le réducteur, qui assurera l'oxydation. En veillant à ce que le nombre d'électrons cédés par oxydation soit égal au nombre d'électrons captés lors de la réduction, l'équation ionique globale équilibrée est :



Pour cette réaction, la différence de potentiel vaut :

$$E^0_{pile} = E^0_{cathode} - E^0_{anode} = E^0_{Br_2/Br^-} - E^0_{Cr^{3+}/Cr} = 1{,}06\ V - (-0{,}74\ V) = +1{,}80\ V$$

→ La proposition c) est fausse.

La variation d'enthalpie libre standard de cette réaction d'oxydo-réduction est donnée par :

$$\Delta G^0_r = -\,n \cdot F \cdot E^0_{pile} = -\,6\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C \cdot (mol\ e^-)^{-1} \times 1{,}80\ V = -1\ 042\ 038\ J$$

Donc : $\Delta G^0_r \approx -1\ 042\ kJ$

→ La proposition a) est fausse.

La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0_r}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-(-1\ 042 \cdot 10^3\ J)}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}\right) = e^{420} \approx 10^{182}$$



Conseil méthodologique

Dans l'expression de la constante d'équilibre, ΔG^0_r doit être exprimé en joules, pour être compatible avec les unités de *R*.

→ La proposition b) est fausse.

La force électromotrice d'une pile basée sur la réaction $3\ Br_2(l) + 2\ Cr(s) \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+}(aq) + 6\ Br^-(aq)$ dans les conditions standard est obtenue grâce à l'équation de Nernst :

$$E_{pile} = E^0_{pile} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left([Br^-]^6 \cdot [Cr^{3+}]^2\right)$$

Br_2 est un liquide et n'intervient pas dans l'écriture du quotient réactionnel.

Copyright © 2017 Dunod.

→ La proposition d) est fausse.

La proposition **e)** est correcte.

16. **e.** La variation standard d'enthalpie libre d'une réaction rédox est donnée par :

$$\Delta G_r^0 = -\,n \cdot F \cdot E_{pile}^0$$

avec $E_{pile}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0 = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0{,}40\ V - (-0{,}76\ V) = +0{,}36\ V$

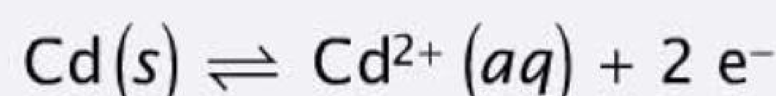
Donc $\Delta G^0 = -\,2\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C \cdot (mol\ e^-)^{-1} \times 0{,}36\ V = -69\ 469\ J \approx -69{,}47\ kJ$

Quant à la constante d'équilibre, elle est donnée par la relation :

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-(-69\ 469\ J)}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}\right) = \mathbf{1{,}48 \cdot 10^{12}}$$

17. **b.** Dans une pile, par convention, le compartiment anodique est à gauche du schéma et le compartiment cathodique à droite.

À l'anode, électrode où se déroule l'oxydation, a donc lieu la réaction :



$$Cd(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2\ e^-$$

À la cathode, électrode où se déroule la réduction, a lieu la réaction :



$$Co^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Co(s)$$

L'équation ionique bilan de la pile dessinée est donc :



$$Cd(s) + Co^{2+}(aq) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + Co(s)$$

La force électromotrice de la pile s'obtient grâce à la relation de Nernst :

$$E_{pile} = E_{pile}^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\frac{[Cd^{2+}]}{[Co^{2+}]}$$

avec $E_{pile}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0 = -0{,}28\ V - (-0{,}40\ V) = +0{,}12\ V$

$$E_{pile} = 0{,}12\ V - \frac{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}{2\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C \cdot (mol\ e^-)^{-1}} \times \ln\frac{0{,}05}{2{,}00} = \mathbf{-0{,}167\ V}$$

La variation d'enthalpie libre standard, ΔG_r^0, vaut :

$$\Delta G_r^0 = -\,n \cdot F \cdot E_{pile}^0 = -\,2\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C \cdot (mol\ e^-)^{-1} \times 0{,}12\ V = -23\ 156\ J$$

$$\Delta G_r^0 \approx \mathbf{-23{,}2\ kJ}$$

18. **c.** Pour la réaction proposée, l'équation moléculaire équilibrée en utilisant des coefficients entiers (non fractionnaires) et les plus petits possibles de la réaction proposée est :

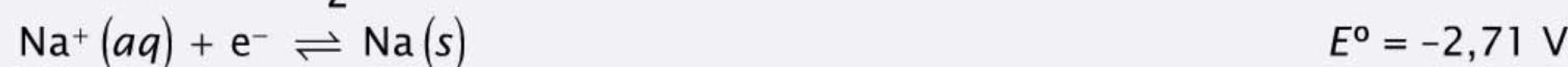


$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ NaOH(aq) + H_2(g)$$

Les couples en présence, en milieu basique, sont donc :



$H_2O(l) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-(aq)$ $\quad E° = -0{,}83\ V$



$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$ $\quad E° = -2{,}71\ V$

La variation standard d'enthalpie libre d'une réaction rédox est donnée par :

$$\Delta G_r^0 = -\,n \cdot F \cdot E_{pile}^0$$

avec : $E_{pile}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0 = E_{H_2O/H_2}^0 - E_{Na^+/Na}^0 = -0{,}83\ V - (-2{,}71\ V) = +1{,}88\ V$

Donc $\Delta G_r^0 = -\,2\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C \cdot (mol\ e^-)^{-1} \times 1{,}88\ V = -\,362\ 784\ J \approx \mathbf{-\,363\ kJ}$

Quant à la constante d'équilibre, elle est donnée par la relation :

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-(-362\ 784\ J)}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}\right) = \mathbf{3{,}6 \cdot 10^{63}}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Une autre façon de connaître la variation d'enthalpie libre standard (ΔG_r^0) est de procéder de la manière suivante[1].

Pour l'équation $2\ \text{Na}(s) + 2\ \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons 2\ \text{NaOH}(aq) + \text{H}_2(g)$, la variation d'enthalpie libre standard est donnée par :

$$\Delta G_r^0 = \sum \nu \cdot \Delta G^0_{\text{formation}}(\text{Produits}) - \sum \nu \cdot \Delta G^0_{\text{formation}}(\text{Réactifs})$$

Avec :

$$\Delta G^0_{\text{formation}}(\text{H}_2(g)) = 0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1},\ \Delta G^0_{\text{formation}}(\text{NaOH}(aq)) = -419{,}15\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta G^0_{\text{formation}}(\text{H}_2\text{O}(l)) = -237{,}13\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta G^0_{\text{formation}}(\text{Na}(s)) = 0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^0 = 1\ \text{mol} \times 0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2\ \text{mol} \times (-419{,}15\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2\ \text{mol} \times (-237{,}13\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$
$$- 2\ \text{mol} \times 0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -364{,}04\ \text{kJ}$$

Ensuite, avec ΔG_r^0, la constante d'équilibre peut être calculée :

$$K_{\text{éq}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-(-364{,}04 \cdot 10^3\ \text{J})}{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}\right) = 6{,}0 \cdot 10^{63}$$

Remarque

Les constantes d'équilibre calculées selon les deux méthodes ne sont pas exactement identiques ($3{,}6 \cdot 10^{63}$ *vs.* $6{,}0 \cdot 10^{63}$) mais du même ordre de grandeur (10^{63}). Ces différences sont dues aux imprécisions expérimentales, associées aux grandeurs utilisées.

19. **d.** Pour la réaction : Réducteur + e^- $\rightarrow$ Oxydant, la constante d'équilibre vaut :

$$K_{\text{éq}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{n \cdot F \cdot E^0_{\text{pile}}}{R \cdot T}\right) = 5{,}0 \cdot 10^3$$

où $\ln K_{\text{éq}} = \dfrac{n \cdot F \cdot E^0_{\text{pile}}}{R \cdot T} \rightarrow E^0_{\text{pile}} = \dfrac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln K_{\text{éq}}$

$$E^0_{\text{pile}} = \frac{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}{1\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1}} \times \ln(5{,}0 \cdot 10^3) = +\mathbf{0{,}219\ V}$$

20. **c.** Lors de l'électrolyse de $MgCl_2$ aqueux, du Mg solide se dépose à l'électrode, selon la réaction :



$$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons \text{Mg}(s)$$

La quantité de matière de magnésium solide formé est :

$$n_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}} = \frac{20{,}0\ \text{g}}{24{,}31\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}823\ \text{mol}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, une mole de magnésium solide est formée grâce à deux moles d'électrons : $n_{\text{Mg}} = \dfrac{1}{2} n_{e^-}$

$\rightarrow n_{e^-} = 2 \cdot n_{\text{Mg}} = 1{,}645\ \text{mol}$

À présent, lorsqu'on effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse d'ions Cr^{X+}, du chrome métallique se forme suite à la réaction de réduction de Cr^{X+} : $\text{Cr}^{x+}(aq) + x\ e^- \rightleftharpoons \text{Cr}(s)$

La quantité de matière de chrome métallique formé est :

$$n_{\text{Cr}} = \frac{m_{\text{Cr}}}{M_{\text{Cr}}} = \frac{28{,}5\ \text{g}}{52{,}00\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}548\ \text{mol}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, une mole de chrome métallique est formée grâce à x moles d'électrons : $\dfrac{1}{x} n_{e^-} = n_{\text{Cr}}$

Copyright © 2017 Dunod.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

$\rightarrow n_{e^-} = x \cdot n_{Cr}$

Si la même quantité d'électricité est appliquée lors de l'électrolyse de $MgCl_2$ aqueux et lors de l'électrolyse de la solution d'ions Cr^{X+}, $n_{e^-} = x \cdot n_{Cr} \rightarrow 1{,}645 \text{ mol} = x \times 0{,}548 \text{ mol}$

$\rightarrow x = \mathbf{3} \rightarrow Cr^{3+}$

21. **c.** Lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse de HNO_3, du dihydrogène se dégage suite à la réaction de réduction de H^+ à la cathode : $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

Si on fait passer un courant de 1,80 ampère durant 22,0 minutes, la quantité de courant vaut :

$$Q = I \cdot t = 1{,}80 \text{ A} \times 22 \text{ min} \times 60 \text{ s} \cdot \text{min}^{-1} = 2\,376 \text{ C}$$

 **Conseil méthodologique**

Dans l'équation $Q = I \cdot t$, le temps doit toujours être exprimé en secondes (voir fiche 16).

La relation entre la quantité de courant et le nombre d'électrons est donnée par la constante de Faraday qui correspond à la charge (en coulombs) d'une mole d'électrons :

$$F = \frac{96\,485 \text{ C}}{\text{mol } e^-}$$

Si 96 485 C correspond à la charge d'une mole d'électrons, alors 2 376 C correspond à la charge de 0,0246 mole d'électrons.

D'après la stœchiométrie de la réaction : $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2(g)$, 2 moles d'électrons sont nécessaires pour obtenir une mole de dihydrogène gazeux. Donc, 0,0246 mole d'électrons permet d'obtenir 0,0123 mole de dihydrogène gazeux.

Le volume de $H_2(g)$ collecté est obtenu grâce à l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0{,}0123 \text{ mol} \times 0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15 \text{ K}}{\frac{752 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg} \cdot \text{atm}^{-1}}} = \mathbf{0{,}304\ L}$$

22. **b.** Lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse de Cr^{3+}, du Cr^{2+} se forme suite à la réaction de réduction de Cr^{3+} à la cathode : $Cr^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}(aq)$

La quantité totale de matière d'ions chrome(III) est :

$$n_{Cr^{3+}} = C_{Cr^{3+}} \cdot V_{Cr^{3+}} = 0{,}75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 500 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0{,}375 \text{ mol}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, une mole d'ions chrome(III) nécessite une mole d'électrons pour former une mole d'ions chrome(II).

Donc $n_{e^-} = n_{Cr^{3+}} = 0{,}375 \text{ mol}$

La relation entre la quantité de courant (Q) et le nombre d'électrons est donnée par la constante de Faraday qui correspond à la charge (en coulombs) d'une mole d'électrons :

$$F = \frac{96\,485 \text{ C}}{\text{mol } e^-}$$

Si la charge d'une mole d'électrons est de 96 485 C, alors 0,375 mole d'électrons correspondra à une charge de 36 181,9 C.

Or, la quantité de courant est donnée par la relation : $Q = I \cdot t$

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{36\,181{,}9 \text{ C}}{5{,}00 \text{ A}} = 7\,236 \text{ s} = \mathbf{2\ h\ 36\ s}$$

23. **b.** Si la pile débite un courant de 3,6 ampères durant 5 minutes, la quantité de courant vaut :

$$Q = I \cdot t = 3{,}6 \text{ A} \times 5 \text{ min} \times 60 \text{ s} \cdot \text{min}^{-1} = 1\,080 \text{ C}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La relation entre la quantité de courant et le nombre d'électrons est donnée par la constante de Faraday qui correspond à la charge (en coulombs) d'une mole d'électrons :

$$F = \frac{96\ 485\ \text{C}}{\text{mol e}^-}$$

Si 96 485 C correspond à la charge d'une mole d'électrons, alors 1 080 C correspond à la charge de 0,0112 mole d'électrons.

À la cathode de cette pile, se déroule la réaction : $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

D'après la stœchiométrie de cette réaction, 2 moles d'électrons permettent d'obtenir une mole de dihydrogène. Donc, 0,0112 mole d'électrons permet d'obtenir $5{,}60 \cdot 10^{-3}$ mole de dihydrogène.

Pour connaître le volume de chlorure d'hydrogène à ajouter à du magnésium pour obtenir le même dégagement gazeux, écrivons l'équation pondérée de cette dernière réaction :



$$Mg(s) + 2\ H^+(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + H_2(g)$$

D'après la stœchiométrie de cette réaction, $5{,}60 \cdot 10^{-3}$ mole de dihydrogène seront obtenues au départ de 0,0112 mole de H^+ $\left(n_{H_2} = \frac{1}{2} n_{H^+} \rightarrow n_{H^+} = 2 \cdot n_{H_2}\right)$.

La concentration de la solution de chlorure d'hydrogène est donnée indirectement grâce à la densité (donc à la masse volumique de $1{,}19\ g \cdot mL^{-1}$) et au pourcentage massique (37 %) de la solution.

La masse volumique peut être traduite comme suit :

La masse de 1 mL de solution vaut 1,19 g.
Donc, la masse de 1 L de solution vaut 1 190 g.

Le pourcentage en masse peut être traduit comme suit :

100,0 g de solution contiennent 37,0 g d'HCl.
1 190 g (soit 1 L) de solution contiennent 440,3 g d'HCl.

Il y a donc 440,3 g d'HCl dans 1 L de solution (= concentration massique de la solution).

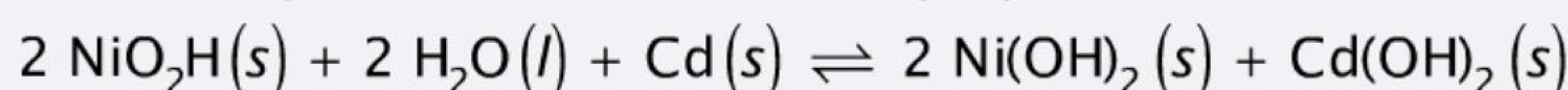
Pour trouver la concentration molaire en HCl, il faut convertir cette masse en quantité de matière :

$$C_{HCl} = \frac{\text{Concentration massique}}{M_{HCl}} = \frac{440{,}3\ g \cdot L^{-1}}{36{,}46\ g \cdot mol^{-1}} = 12{,}08\ mol \cdot L^{-1}$$

Comme $n_{HCl} = C_{HCl} \cdot V_{HCl}$:

$$V_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{C_{HCl}} = \frac{0{,}0112\ mol}{12{,}08\ mol \cdot L^{-1}} = \mathbf{9{,}271 \cdot 10^{-4}\ L}$$

24. **e.** Dans la réaction proposée, identifions les espèces qui sont oxydées et celles qui sont réduites en considérant les états d'oxydation des éléments impliqués dans la réaction :



$$2\ NiO_2H(s) + 2\ H_2O(l) + Cd(s) \rightleftharpoons 2\ Ni(OH)_2(s) + Cd(OH)_2(s)$$

L'élément nickel passe d'un état d'oxydation +3 [dans NiO_2H] à un état d'oxydation +2 [dans $Ni(OH)_2$], alors que le cadmium passe d'un état d'oxydation 0 [dans Cd] à un état d'oxydation +2 [dans $Cd(OH)_2$]. L'élément cadmium est donc oxydé ; le nickel est réduit.

La réaction qui se déroulera à la cathode sera la réaction de réduction, c'est-à-dire :



$$NiO_2H(s) + H_2O(l) + e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2(s) + OH^-(aq)$$

→ Les propositions a) et c) sont fausses.

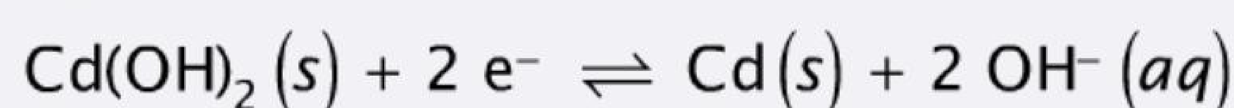
À l'anode, se déroulera la réaction d'oxydation, c'est-à-dire :



$$Cd(s) + 2\ OH^-(aq) \rightleftharpoons Cd(OH)_2(s) + 2\ e^-$$

Le couple impliqué dans la réaction d'oxydation est donc le couple $Cd(s)/Cd(OH)_2(s)$ et non $Cd(s)/Cd^{2+}(aq)$.
→ La proposition b) est fausse. $Cd(OH)_2$ est un hydroxyde insoluble.

Pour trouver la quantité de cadmium métallique formée suite à la recharge de la pile, il faut se baser sur l'équation de *recharge*, c'est-à-dire l'équation inverse de celle de décharge. Pour l'atome de cadmium, cette équation sera :



$$Cd(OH)_2(s) + 2\ e^- \rightleftharpoons Cd(s) + 2\ OH^-(aq)$$

Copyright © 2017 Dunod.

Si on effectue une recharge de 25 minutes, en faisant passer un courant de 0,5 ampère, la quantité de courant vaut :

$$Q = I \cdot t = 0{,}5\ \text{A} \times 25\ \text{min} \times 60\ s \cdot \text{min}^{-1} = 750\ \text{C}$$

La relation entre la quantité de courant et le nombre d'électrons est donnée par la constante de Faraday qui correspond à la charge (en coulombs) d'une mole d'électrons :

$$F = \frac{96\ 485\ \text{C}}{\text{mol e}^-}$$

Si 96 485 C correspond à la charge d'une mole d'électrons, alors 750 C correspond à la charge de $7{,}77 \cdot 10^{-3}$ mole d'électrons.

D'après la stœchiométrie de la réaction de recharge, au niveau du cadmium, 2 moles d'électrons permettent d'obtenir une mole de cadmium métallique. Donc $7{,}77 \cdot 10^{-3}$ mole d'électrons permet d'obtenir $3{,}89 \cdot 10^{-3}$ mole de cadmium.

$$m_{Cd} = n_{Cd} \cdot M_{Cd} = 3{,}89 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \times 112{,}41\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}437\ \text{g} = 437\ \text{mg}$$

→ La proposition d) est fausse et la proposition **e)** est correcte.

25. **e.** Dans la pile proposée, par convention, le compartiment anodique est à gauche du schéma et le compartiment cathodique à droite.

À l'anode, électrode où se déroule l'oxydation, aura donc lieu la réaction : $Ag(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + e^-$

À la cathode, électrode où se déroule la réduction, aura lieu la réaction : $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$

L'équation ionique bilan de la pile schématisée est donc : $Ag(s) + Fe^{3+}(aq) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq)$

→ La proposition a) est fausse.

La force électromotrice de la pile s'obtient grâce à la relation de Nernst :

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Fe^{2+}] \cdot [Ag^+]}{[Fe^{3+}]}$$

avec $E^0_{\text{pile}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = 0{,}77\ \text{V} - 0{,}80\ \text{V} = -0{,}03\ \text{V}$

$$E_{\text{pile}} = -0{,}03\ \text{V} - \frac{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}{1\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1}} \times \ln \frac{0{,}1 \times 0{,}1}{0{,}05} = +0{,}0113\ \text{V}$$

→ La proposition b) est fausse.

Remarquons que, dans les conditions décrites, cette pile fonctionne. En effet, $E_{\text{pile}} > 0{,}0$ V et la variation d'enthalpie libre vaut :

$$\Delta G_r = -n \cdot F \cdot E_{\text{pile}} = -1\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1} \times 0{,}0113\ \text{V} = -1\ 090{,}28\ \text{J}$$

Alors que, dans les conditions standard (concentrations = 1,0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), la réaction n'est pas spontanée, $E_{\text{pile}} < 0{,}0$ V et :

$$\Delta G^0_r = -n \cdot F \cdot E^0_{\text{pile}} = -1\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1} \times (-0{,}03\ \text{V}) = +2\ 894{,}55\ \text{J}$$

Calculons à présent la force électromotrice de la pile, après qu'elle ait débité un courant de 0,01 ampère durant 300 secondes. La quantité de courant vaut :

$$Q = I \cdot t = 0{,}01\ \text{A} \times 300\ \text{s} = 3\ \text{C}$$

La relation entre la quantité de courant et le nombre d'électrons est donnée par la constante de Faraday qui correspond à la charge (en coulombs) d'une mole d'électrons :

$$F = \frac{96\ 485\ \text{C}}{\text{mol e}^-}$$

Si 96 485 C correspond à la charge d'une mole d'électrons, alors 3 C correspond à la charge de $3{,}1 \cdot 10^{-5}$ mole d'électrons.

Établissons un tableau d'avancement pour la réaction de la pile : $Ag(s) + Fe^{3+}(aq) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq)$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

	$Fe^{3+}(aq)$	$Ag^{+}(aq)$	$Fe^{2+}(aq)$
$n_{initial}$	$C_{Fe^{3+}} \cdot V_{Fe^{3+}}$ $= 0{,}05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 10 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ $= 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$C_{Ag^{+}} \cdot V_{Ag^{+}}$ $= 0{,}1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 10 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ $= 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$C_{Fe^{2+}} \cdot V_{Fe^{2+}}$ $= 0{,}1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 10 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ $= 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
Δn	$-3{,}1 \cdot 10^{-5}$ mol	$+3{,}1 \cdot 10^{-5}$ mol	$+3{,}1 \cdot 10^{-5}$ mol
n après 300 s	$5 \cdot 10^{-4}$ mol − $3{,}1 \cdot 10^{-5}$ mol $= 4{,}69 \cdot 10^{-4}$ mol	$1 \cdot 10^{-3}$ mol + $3{,}1 \cdot 10^{-5}$ mol $= 1{,}03 \cdot 10^{-3}$ mol	$1 \cdot 10^{-3}$ mol + $3{,}1 \cdot 10^{-5}$ mol $= 1{,}03 \cdot 10^{-3}$ mol
C après 300 s	$C_{Fe^{3+}} = \frac{n_{Fe^{3+}}}{V}$ $C_{Fe^{3+}} = \frac{4{,}69 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ L}}$ $= 0{,}0469 \text{ mol} \cdot L^{-1}$	$C_{Ag^{+}} = \frac{n_{Ag^{+}}}{V}$ $C_{Ag^{+}} = \frac{1{,}03 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ L}}$ $= 0{,}103 \text{ mol} \cdot L^{-1}$	$C_{Fe^{2+}} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{V}$ $C_{Fe^{2+}} = \frac{1{,}03 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ L}}$ $= 0{,}103 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Après qu'elle ait débité un courant de 0,01 ampère durant 300 secondes, la force électromotrice de la pile s'obtient grâce à :

$$E_{pile} = E^{0}_{pile} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\left[Fe^{2+}\right] \cdot \left[Ag^{+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]}$$

c'est-à-dire, en utilisant les nouvelles concentrations :

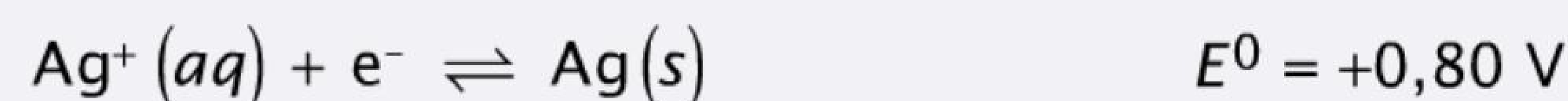
$$E_{pile} = -0{,}03 \text{ V} - \frac{8{,}314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15 \text{ K}}{1 \text{ mol e}^{-} \times 96\ 485 \text{ C} \cdot \left(\text{mol e}^{-}\right)^{-1}} \times \ln \frac{0{,}103 \times 0{,}103}{0{,}0469} = +0{,}00817 \text{ V}$$

→ La proposition c) est fausse.

Lorsque la pile est déchargée, $E_{pile} = 0{,}0$ V : l'équilibre thermodynamique est atteint.

Établissons l'équation de la réaction **spontanée** qui se déroule à ce moment-là.

Dans un premier temps, classons les couples en présence selon leur potentiel de réduction (voir table 5 des tables de constantes).



$Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Ag(s)$ $\qquad E^{0} = +0{,}80$ V



$Fe^{3+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$ $\qquad E^{0} = +0{,}77$ V

En appliquant la « règle du γ » et en veillant à ce que le nombre d'électrons cédés par oxydation soit égal au nombre d'électrons captés lors de la réduction, l'équation ionique globale équilibrée de la réaction, qui se déroule, est :



$$Ag^{+}(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$$

La différence de potentiel associée à cette réaction est :

$$E^{0}_{pile} = E^{0}_{réduction} - E^{0}_{oxydation} = E^{0}_{Ag^{+}/Ag} - E^{0}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}80 \text{ V} - 0{,}77 \text{ V} = +0{,}03 \text{ V}$$

La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime comme :

$$K_{éq} = \frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right] \cdot \left[Ag^{+}\right]} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{r}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{n \cdot F \cdot E^{0}_{pile}}{R \cdot T}\right)$$

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{1 \text{ mol e}^{-} \times 96\ 485 \text{ C} \cdot \left(\text{mol e}^{-}\right)^{-1} \times (+0{,}03 \text{ V})}{8{,}314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15 \text{ K}}\right) = 3{,}21$$

Réalisons un tableau d'avancement :

	$Fe^{3+}(aq)$	$Ag^{+}(aq)$	$Fe^{2+}(aq)$
$C_{initiale}$ $(\text{mol} \cdot L^{-1})$	0,05	0,1	0,1
Changement de concentration	$-x$	$+x$	$+x$
$C_{équilibre}$ $(\text{mol} \cdot L^{-1})$	$0{,}05 - x$	$0{,}1 + x$	$0{,}1 + x$

Copyright © 2017 Dunod.

$$K_{éq} = 3{,}21 = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]\cdot[Ag^{+}]} = \frac{0{,}05 - x}{(0{,}1 + x)\times(0{,}1 + x)}$$

De cette équation du second degré, on tire $x_1 = 0{,}0107\ mol \cdot L^{-1}$ et $x_2 = -0{,}522\ mol \cdot L^{-1}$ (à rejeter car < 0).

Dès lors, $[Fe^{2+}] = [Ag^{+}] = 0{,}1 + 0{,}0107 = 0{,}1107\ mol \cdot L^{-1}$ → La proposition d) est fausse.

et $[Fe^{3+}] = 0{,}05 - 0{,}0107 = 0{,}0393\ mol \cdot L^{-1}$ → La proposition **e)** est correcte.

Autre méthode : Lorsque la pile est déchargée, $E_{pile} = 0{,}0$ V : l'équilibre thermodynamique est atteint. Considérons l'équilibre de la pile : $Ag(s) + Fe^{3+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq)$

La différence de potentiel de cette réaction E^0_{pile} vaut $-0{,}03$ V.

La constante d'équilibre s'exprime dès lors comme :

$$K_{éq} = \frac{[Fe^{2+}]\cdot[Ag^{+}]}{[Fe^{3+}]} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_r}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{n \cdot F \cdot E^0_{pile}}{R \cdot T}\right)$$

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{1\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C \cdot (mol\ e^-)^{-1} \times (-0{,}03\ V)}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}\right) = 0{,}311$$

Réalisons un tableau d'avancement, en nous basant sur l'équilibre ci-dessus :

	$Fe^{3+}(aq)$	$Ag^{+}(aq)$	$Fe^{2+}(aq)$
$C_{initiale}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	0,05	0,1	0,1
Changement de concentration	$-x$	$+ x$	$+ x$
$C_{équilibre}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$0{,}05 - x$	$0{,}1 + x$	$0{,}1 + x$

$$K_{éq} = 0{,}311 = \frac{[Fe^{2+}]\cdot[Ag^{+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{(0{,}1 + x)\times(0{,}1 + x)}{0{,}05 - x}$$

De cette équation du second degré, on tire $x_1 = 0{,}0107\ mol \cdot L^{-1}$ et $x_2 = -0{,}522\ mol \cdot L^{-1}$ (à rejeter car < 0).

Dès lors, $[Fe^{2+}] = [Ag^{+}] = 0{,}1107\ mol \cdot L^{-1}$ et $[Fe^{3+}] = 0{,}0393\ mol \cdot L^{-1}$.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Entraînement

Vrai ou faux ?

	Vrai	Faux
1. Le concept de nombre d'oxydation permet de reconnaître facilement une réaction d'oxydo-réduction.	☐	☐
2. Les réactions d'oxydation impliquent une augmentation du nombre d'oxydation suite à un gain d'électrons.	☐	☐
3. Les réactions de réduction sont caractérisées par un gain d'électrons.	☐	☐
4. L'oxydation et la réduction sont toujours présentes simultanément dans une réaction d'oxydo-réduction.	☐	☐
5. Au cours d'une réaction d'oxydo-réduction, le réactif qui subit la réduction est un oxydant.	☐	☐
6. Le réactif qui joue le rôle de réducteur est toujours réduit.	☐	☐
7. Dans le cas d'une réaction de dismutation, la même substance joue à la fois le rôle d'agent oxydant et d'agent réducteur.	☐	☐
8. Dans l'ion polyatomique MnO_4^-, l'état d'oxydation du manganèse est de +5.	☐	☐
9. Dans l'ion polyatomique $Cr_2O_7^{2-}$, les deux atomes de chrome ne sont pas au même état d'oxydation.	☐	☐
10. Dans une pile voltaïque, il y a toujours deux électrodes : une anode et une cathode.	☐	☐
11. La cathode est l'électrode où se déroule l'oxydation.	☐	☐
12. Pour produire de l'électricité, la réaction chimique qui actionne la pile doit avoir un $\Delta G_r > 0$ kJ.	☐	☐
13. Une électrode standard à hydrogène possède une concentration en ions H^+ égale à 0,1 $mol \cdot L^{-1}$.	☐	☐
14. Une électrode de référence doit toujours avoir une valeur de potentiel nulle.	☐	☐
15. Dans une pile, la force électromotrice E^0_{pile} est la différence entre les potentiels standard de la cathode et de l'anode.	☐	☐
16. Pour déterminer le potentiel standard d'un couple rédox, il faut l'associer, dans une pile, à une électrode à hydrogène.	☐	☐
17. Il y a un lien direct entre la force électromotrice de la pile $\left(E^0_{pile}\right)$ et la variation d'enthalpie libre standard de la réaction $\left(\Delta G^0_r\right)$.	☐	☐
18. E_{pile} permet de calculer la constante d'équilibre de la réaction qui actionne la pile.	☐	☐
19. Une réaction d'oxydo-réduction, pour laquelle $E_{pile} < 0,0$ V, a lieu spontanément.	☐	☐

Copyright © 2017 Dunod.

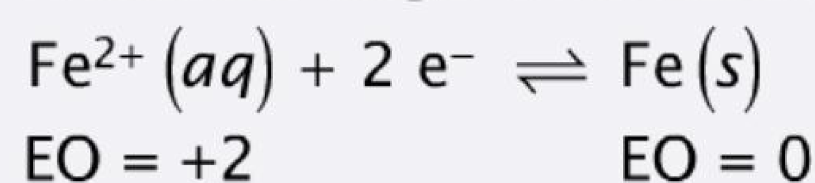
	Vrai	Faux
20. Dans une pile, l'élément, qui possède le pouvoir réducteur le plus puissant, est celui qui a le potentiel standard le plus petit.	☐	☐
21. Dans une pile de concentration, $E^0_{\text{pile}} = 0{,}0$ V.	☐	☐
22. En écrivant le terme des concentrations dans l'équation de Nernst, on respecte les mêmes conventions qu'en écrivant les expressions des constantes d'équilibre.	☐	☐
23. Une pile primaire est une pile qui peut être rechargée en fournissant un courant extérieur.	☐	☐
24. Dans une cellule électrolytique, une source électrique externe injecte des électrons à une électrode pour en faire une anode.	☐	☐
25. Il n'est pas facile de prédire les produits formés lors d'une électrolyse en milieu aqueux.	☐	☐
26. Dans le processus d'électrodéposition, l'objet à recouvrir de métal précieux doit être placé à l'anode.	☐	☐
27. Le Faraday représente la charge transportée par une mole d'électrons.	☐	☐
28. La charge transférée aux électrodes est indépendante du temps pendant lequel le courant passe.	☐	☐
29. La quantité de produit formé au cours d'une électrolyse dépend de la quantité de charge transférée aux électrodes.	☐	☐
30. Un Faraday réduira 1 mol de cations Na^+, 0,5 mol de Mg^{2+} et 0,33 mol d'Al^{3+}.	☐	☐

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. **Vrai.** Le concept de nombre d'oxydation permet de reconnaître facilement une réaction d'oxydo-réduction.

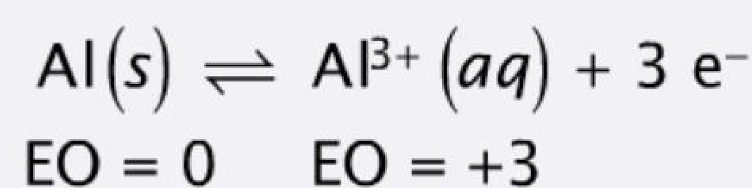
Au cours d'une réaction rédox, l'état d'oxydation d'un oxydant diminue, celui d'un réducteur augmente. *Exemples :*



$$Fe^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Fe(s)$$

EO = +2 EO = 0

$Fe^{2+}(aq)$ joue le rôle d'oxydant et Fe(*s*) est son réducteur conjugué.

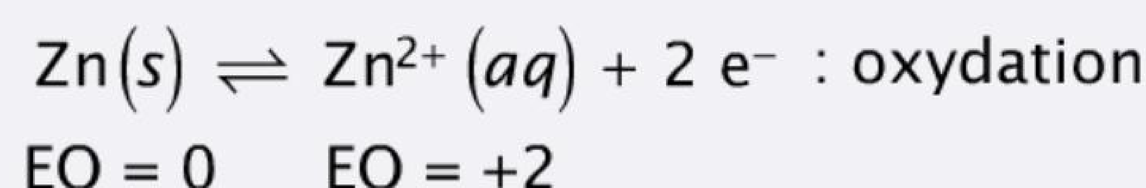


$$Al(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3\ e^-$$

EO = 0 EO = +3

Al(*s*) joue le rôle de réducteur et $Al^{3+}(aq)$ est son oxydant conjugué.

2. **Faux.** Les réactions d'oxydation impliquent une augmentation du nombre d'oxydation de l'élément suite à une perte d'électrons. Le réducteur cède des électrons et se transforme en son oxydant conjugué. *Exemple :*



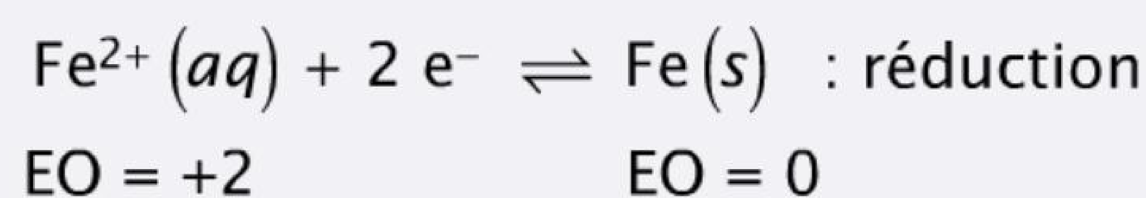
$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- \text{ : oxydation}$$

EO = 0 EO = +2

Zn(*s*) joue le rôle de réducteur et $Zn^{2+}(aq)$ est son oxydant conjugué.

3. **Vrai.** Les réactions de réduction sont caractérisées par un gain d'électrons.

Elles impliquent un oxydant qui capte des électrons. *Exemple :*



$$Fe^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Fe(s) \text{ : réduction}$$

EO = +2 EO = 0

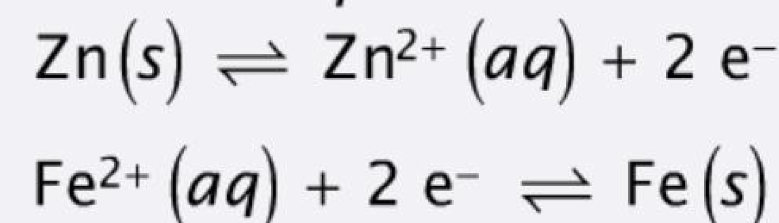
$Fe^{2+}(aq)$ joue le rôle d'oxydant et Fe(*s*) est son réducteur conjugué.

Dans les réactions de réduction, on trouve les électrons dans le membre de gauche de l'équation. Par convention, les demi-réactions sont toujours écrites dans le sens de la réduction. Elles doivent donc toujours être couplées à une réaction d'oxydation qui peut libérer des électrons.

4. **Vrai.** L'oxydation et la réduction sont toujours présentes simultanément dans une réaction d'oxydo-réduction.

Comme il y a perte d'électrons au cours d'une réaction d'oxydation et que les électrons ne peuvent exister à l'état libre en solution, ils doivent nécessairement être captés par un oxydant qui subit ainsi une réduction. Le nombre d'électrons captés par l'oxydant doit être égal au nombre d'électrons cédés par le réducteur.

Les électrons n'apparaissent jamais dans le bilan global d'une réaction d'oxydo-réduction. *Exemple :*



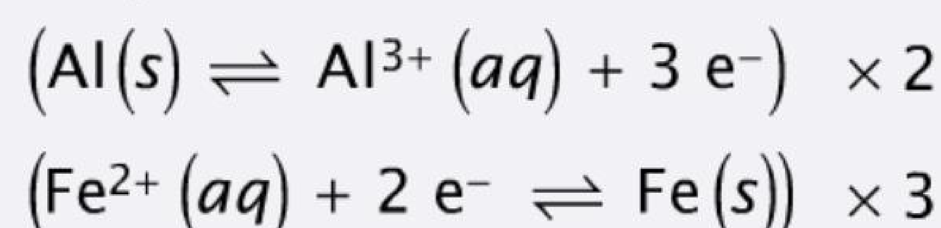
$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$$

$$Fe^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Fe(s)$$



Bilan : $Zn(s) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + Fe(s)$

Il peut arriver qu'on doive multiplier une demi-réaction par un nombre entier de manière à équilibrer les électrons.

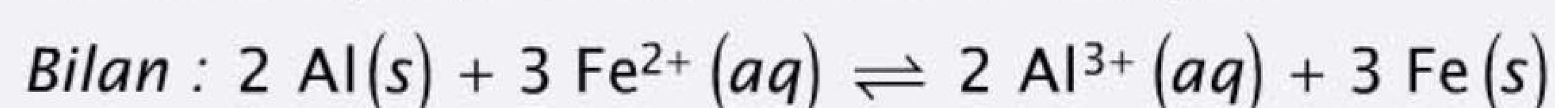


$$\left(Al(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3\ e^-\right) \times 2$$

$$\left(Fe^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Fe(s)\right) \times 3$$

Copyright © 2017 Dunod.

De cette façon, 6 électrons sont échangés.



Bilan : $2\ Al(s) + 3\ Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2\ Al^{3+}(aq) + 3\ Fe(s)$

5. Vrai. Au cours d'une réaction d'oxydo-réduction, le réactif qui subit la réduction est un oxydant. Le réactif impliqué dans une réduction voit son nombre d'oxydation baisser, il s'agit donc bien d'un oxydant qui est réduit. *Exemple :*



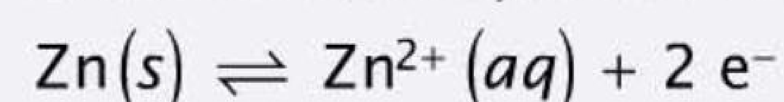
$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu(s)$: réduction

EO = +2 EO = 0

$Cu^{2+}(aq)$ joue le rôle d'oxydant et $Cu(s)$ est son réducteur conjugué.

6. Faux. Le réactif qui joue le rôle de réducteur est toujours oxydé.

Un réducteur est toujours impliqué dans une oxydation. Par exemple, $Zn(s)$ est réducteur et son état d'oxydation augmente.



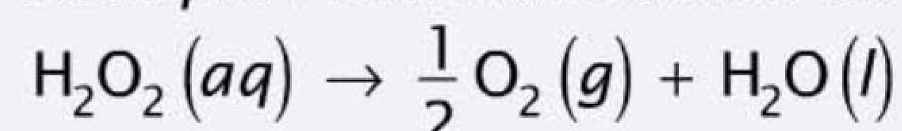
$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$

EO = 0 EO = +2

Ce sont généralement des métaux, qui jouent le rôle de réducteur. Par contre, l'élément qui est réduit est l'oxydant.

7. Vrai. Dans le cas d'une réaction de dismutation, la même substance joue à la fois le rôle d'agent oxydant et d'agent réducteur.

Exemple : Dans la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène :



$H_2O_2(aq) \rightarrow \frac{1}{2} O_2(g) + H_2O(l)$

$EO_O = -1$ $EO_O = 0$ $EO_O = -2$

Un des atomes d'oxygène passe de l'état d'oxydation –1 à 0 : cet atome d'oxygène joue le rôle de réducteur et est impliqué dans une oxydation.

L'autre atome d'oxygène passe de l'état d'oxydation –1 à –2 : cet atome joue le rôle d'oxydant et est impliqué dans une réaction de réduction.

8. Faux. Dans l'ion polyatomique MnO_4^-, l'état d'oxydation du manganèse est de +7.

Pour trouver l'état d'oxydation d'un atome dans un ion polyatomique, on doit résoudre l'équation suivante : si x représente l'EO du manganèse, pour MnO_4^- :

$x + 4 \times (-2) = -1 \rightarrow x = +7$

Rappel : $EO_O = -2$

La somme des états d'oxydation des atomes dans l'édifice doit être égale à la charge portée par l'ion, c'est-à-dire –1 dans ce cas.

9. Faux. Dans l'ion polyatomique $Cr_2O_7^{2-}$, les deux atomes de chrome sont au même état d'oxydation. Si *x* représente l'EO du chrome, pour $Cr_2O_7^{2-}$:

$2x + 7 \times (-2) = -2 \rightarrow x = +6$

Parfois, lorsque les atomes d'un même ion ou molécule sont à des états d'oxydation différents, le nombre d'oxydation est fractionnaire.

Exemple : dans Fe_3O_4, l'EO de l'atome de fer s'obtient par :

$3x + 4 \times (-2) = 0 \rightarrow x = +8/3$

2 atomes de fer sont à l'EO = +3 et 1 atome de fer est à l'EO = +2.

La somme des états d'oxydation des atomes dans l'édifice est égale à la charge portée par la molécule, c'est-à-dire 0.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

10. **Vrai.** Dans une pile voltaïque, il y a toujours deux électrodes : une anode et une cathode.

L'anode est l'électrode, où se déroule l'oxydation du réducteur et la cathode est l'électrode, où se déroule la réduction de l'oxydant.



Aide mnémotechnique

Oxydation – **A**node : voyelles

Réduction – **C**athode : consonnes

Les électrodes sont métalliques et elles sont connectées entre elles par un fil conducteur qui permet le passage des électrons de l'anode à la cathode et celui du courant en sens inverse.

Dans la pile Zn/Cu, le zinc métallique joue le rôle d'anode et le cuivre métallique joue le rôle de cathode.

Cependant, dans de nombreux cas, on utilise des électrodes qui ne participent pas à un équilibre rédox. Elles doivent être inertes. Elles sont constituées de platine ou de carbone graphite, selon le cas. Elles fournissent simplement la surface sur laquelle s'établit un potentiel électrique.

11. **Faux.** La cathode est l'électrode où se déroule la réduction.

À la cathode, l'oxydant capte les électrons qui ont été libérés à l'anode.

Le nombre d'oxydation de la substance qui se réduit diminue.

La cathode et l'anode doivent être placées dans deux compartiments différents appelés demi-éléments si on veut récupérer un courant électrique.

12. **Faux.** Pour produire de l'électricité, la réaction chimique qui actionne la pile doit avoir un $\Delta G_r < 0$ kJ. Cette réaction est ainsi spontanée. Les deux demi-réactions doivent avoir lieu dans des compartiments différents, reliés par un pont salin. Celui-ci assure un transfert d'ions dans les deux compartiments de manière à assurer, à tout moment, l'électroneutralité des deux demi-éléments. Les deux électrodes doivent être connectées par un fil conducteur qui assure le passage des électrons de l'anode à la cathode et celui du courant en sens inverse.

$\Delta G_r < 0$ kJ est le critère thermodynamique d'une réaction spontanée.

13. **Faux.** Une électrode standard à hydrogène possède une concentration en ions H^+ égale à 1,0 $mol \cdot L^{-1}$. Dans les conditions standard, les exigences sont les suivantes :

$P = 1{,}013 \cdot 10^5$ Pa, soit 1 atm et la concentration des solutés doit être de 1,0 $mol \cdot L^{-1}$

Lorsque des gaz sont impliqués, leur pression partielle est également égale à $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa. Notons que la température ne fait pas partie des conditions standard.

14. **Faux.** Une électrode de référence peut avoir n'importe quelle valeur de potentiel.

Si la valeur du potentiel de l'électrode standard à hydrogène est égale à 0,0 V, celle de l'électrode au calomel (Hg_2Cl_2) saturée en KCl est égale à 0,242 V, celle au chlorure d'argent saturée en AgCl est de 0,195 V. Ce qui est important pour une électrode de référence, c'est d'avoir un potentiel invariant au cours de l'expérience.

15. **Vrai.** Dans une pile, la force électromotrice standard $\left(E^0_{pile}\right)$ est la différence entre les potentiels standard de la cathode et de l'anode.

Les électrons circulent spontanément depuis l'électrode qui les libère (anode) vers celle qui se les approprie (cathode). Comme, pour avoir une pile fonctionnelle, il faut que E^0_{pile} soit positif :

$$E^0_{pile} = E^0_{cathode} - E^0_{anode} = E^0_{réduction} - E^0_{oxydation}$$

Copyright © 2017 Dunod.

16. **Vrai.** Pour déterminer le potentiel standard d'un couple rédox, il faut associer le couple à une électrode standard à hydrogène, dans une pile.

Exemple : on couple, en respectant les conditions standard, $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ à $H^{+}(aq)/H_2(g)$ pour trouver le potentiel standard du couple $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$.

En mesurant la différence de potentiel de la pile ainsi constituée (+0,76 V) et sachant que les électrons circulent de l'électrode de Zn(*s*) qui joue le rôle d'anode vers l'électrode à hydrogène qui joue le rôle de cathode, comme $E^0_{pile} = E^0_{cathode} - E^0_{anode}$:

$$E^0_{pile} = 0{,}76 \text{ V} = E^0_{H^+/H_2} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}0 - E^0_{Zn^{2+}/Zn} \rightarrow E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76 \text{ V}$$

Le potentiel $E^0_{Zn^{2+}/Zn}$ sera appelé potentiel standard de réduction du couple $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ et sera associé à la réaction : $Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ $\quad E^o = -0{,}76$ V

Rappelons que, par convention, le potentiel standard de l'électrode à hydrogène est égal à 0,0 V.

17. **Vrai.** Il y a un lien direct entre la force électromotrice de la pile $\left(E^0_{pile}\right)$ et la variation d'enthalpie libre standard de la réaction $\left(\Delta G^0_r\right)$.

$$\Delta G^0_r = -\,n \cdot F \cdot E^0_{pile}$$

F représente 1 Faraday, c'est-à-dire la charge portée par une mole d'électrons, et *n* est le nombre de moles d'électrons impliqués dans la réaction.

18. **Faux.** C'est E^0_{pile} qui permet de calculer la constante d'équilibre de la réaction qui actionne la pile. Rappelons que $\Delta G_r = \Delta G^0_r + R \cdot T \cdot \ln Q$, où *Q* représente le quotient réactionnel de la réaction.

À l'équilibre, $\Delta G_r = 0$ kJ et *Q* peut être remplacé par $K_{éq}$.

$$\Delta G^0_r = -\,R \cdot T \cdot \ln K_{éq}$$

$$-n \cdot F \cdot E^0_{pile} = -R \cdot T \cdot \ln K_{éq}$$

Si on divise par $-n \cdot F$:

$$E^0_{pile} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln K_{éq}$$

$$\rightarrow K_{éq} = \exp\left(\frac{n \cdot F \cdot E^0_{pile}}{R \cdot T}\right)$$

19. **Faux.** Une réaction d'oxydo-réduction, pour laquelle $E_{pile} < 0{,}0$ V, ne peut avoir lieu spontanément. Dans ce cas, c'est la réaction inverse qui est spontanée.

Une réaction spontanée est caractérisée par un $\Delta G_r < 0$ kJ.

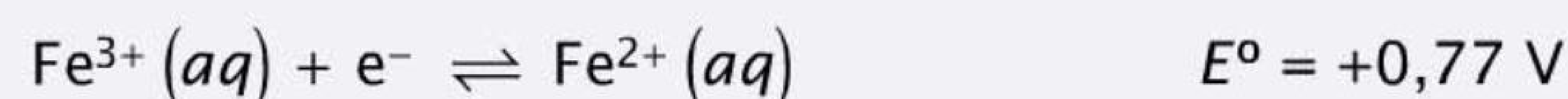
La relation qui lie ΔG_r à la force électromotrice de la pile est la suivante :

$$\Delta G_r = -\,n \cdot F \cdot E_{pile}$$

Dans ces conditions, pour que ΔG_r soit < 0 kJ, il faut que E_{pile} soit positif.

20. **Vrai.** Dans une pile, l'élément, qui possède le pouvoir réducteur le plus puissant, est celui qui a le potentiel standard le plus petit. C'est donc lui qu'on place à l'anode pour assurer l'oxydation. L'autre couple est placé à la cathode et assure la réduction.

Comparons les couples suivants :


$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$ $\quad E^o = +0{,}77$ V


$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $\quad E^o = +0{,}34$ V

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

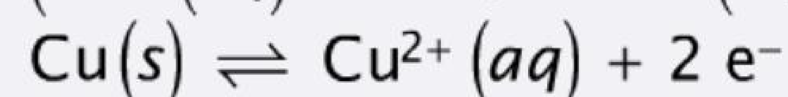
Le couple ayant le plus petit potentiel est $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$. C'est dans ce couple qu'on va trouver le réducteur qui est mis à l'anode.

$$E^0_{\text{pile}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = 0{,}77 \text{ V} - 0{,}34 \text{ V} = +0{,}43 \text{ V}$$

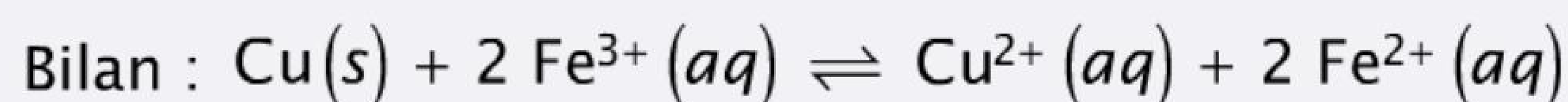
$E^0_{\text{pile}} > 0{,}0$ V : dans les conditions standard, la réaction spontanée qui actionnera la pile est :



$$\left(Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)\right) \times 2$$



$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$$



$$\text{Bilan : } Cu(s) + 2\ Fe^{3+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2\ Fe^{2+}(aq)$$

21. **Vrai.** Dans une pile de concentration, $E^0_{\text{pile}} = 0{,}0$ V. En effet, dans une pile de concentration, les deux électrodes (cathode et anode) sont identiques. Comme elles ont la même valeur de potentiel standard, leur différence est nulle. C'est donc la différence de concentration des solutions qui assure le potentiel de la pile.

22. **Vrai.** En écrivant le terme des concentrations dans l'équation de Nernst, on respecte les mêmes conventions qu'en écrivant les expressions des constantes d'équilibre.

Considérons la réaction rédox suivante à 25 ºC :



$$3\ Cu(s) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq) \rightleftharpoons 3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l)$$

L'équation de Nernst s'écrira :

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\left[Cu^{2+}\right]^3 \cdot \left[Cr^{3+}\right]^2}{\left[Cr_2O_7^{2-}\right] \cdot \left[H^+\right]^{14}}$$

– Le nombre d'électrons échangés (n) = 6.

– On n'introduit pas les concentrations des solides (l'activité d'un solide pur est égale à 1).

– Si l'un des composants avait été gazeux, on aurait pu remplacer la concentration par la pression du gaz.

– Les coefficients stœchiométriques apparaissent comme exposants des quantités (concentrations et pressions), comme dans l'expression de $K_{\text{éq}}$.

– On peut voir toute l'importance de la concentration en H^+ (dans ce cas-ci $[H^+]^{14}$) et donc du pH (voir chapitre 3) dans l'expression de l'équation de Nernst et dans la valeur du potentiel de la pile.

23. **Faux.** Une pile primaire est une pile qui ne peut être rechargée. La plupart des piles commerciales classiques sont des piles primaires.

24. **Faux.** Dans une cellule électrolytique, une source électrique externe de courant injecte des électrons à une électrode pour en faire une cathode. L'électrolyse ne peut se produire que si la différence de potentiel appliquée aux électrodes dépasse une certaine valeur (V_0), dite tension minimale d'électrolyse. Cette valeur dépend de la nature de la substance à électrolyser. En d'autres termes, V_0 représente la force contre-électromotrice de la cellule d'électrolyse. Il faut fournir un voltage supérieur et de signe contraire à celui de la réaction spontanée qui actionnerait la pile. L'application d'une tension extérieure est nécessaire pour effectuer un changement chimique non spontané.

L'oxydation aura toujours lieu à l'anode et la réduction à la cathode.

25. **Vrai.** Pour prédire les produits formés lors d'une électrolyse en milieu aqueux, on doit considérer toutes les demi-réactions d'oxydation et de réduction qui pourraient avoir lieu, en sachant que l'eau peut aussi s'oxyder et se réduire. On doit choisir l'oxydation et la réduction qui peuvent s'accomplir à la tension la plus faible (voir fiche 16). Mais, attention, d'autres facteurs interviennent :

Copyright © 2017 Dunod.

– on peut ne pas être dans les conditions standard ;

– selon la concentration du sel qu'on électrolyse, les produits obtenus peuvent être différents.

Exemple : Au cours de l'électrolyse du NaCl(*aq*), on récupère à l'anode du $O_2(g)$ si NaCl(*aq*) est dilué, alors qu'on récupère du $Cl_2(g)$ si NaCl(*aq*) est concentré.

Des facteurs cinétiques peuvent également être impliqués.

26. Faux. Dans le processus d'électrodéposition, l'objet à recouvrir de métal précieux (M) doit être placé à la cathode pour pouvoir y subir une réduction : $M^{n+}(aq) + n\ e^- \rightleftharpoons M(s)$ On forme ainsi une couche métallique solide qui se dépose sur l'objet choisi.

À l'anode, on place une plaque de métal précieux qui libère progressivement les cations nécessaires à la réduction. L'électrodéposition est une technique fort utilisée en joaillerie, en dentisterie et dans l'industrie. L'épaisseur de la couche métallique qui se dépose dépend du temps d'électrodéposition.

27. Vrai. Le Faraday représente la charge transportée par une mole d'électrons et vaut :

$$1{,}6022 \cdot 10^{-19}\ C \cdot (e^-)^{-1} \times 6{,}022 \cdot 10^{23}\ e^- \cdot (\text{mol } e^-)^{-1} \text{ soit } 96\ 485\ C \cdot (\text{mol } e^-)^{-1}$$

28. Faux. La charge Q (en coulombs) transférée aux électrodes dépend du temps pendant lequel le courant passe entre l'anode et la cathode :

$$Q\ (C) = I\ (A) \cdot t\ (s) = I\ (C \cdot s^{-1}) \cdot t\ (s)$$

L'intensité est donnée en ampères et le temps en secondes.

29. Vrai. La quantité de produit formé au cours d'une électrolyse dépend de la quantité de charge transférée aux électrodes.

- On calcule la quantité de charge $Q\ (C) = I\ (C \cdot s^{-1}) \cdot t\ (s)$.
- On convertit la quantité de charges (Q) en moles d'électrons.
- On se sert de la demi-réaction pour relier le nombre de moles d'électrons au nombre de moles de produit formé.
- On convertit les moles de produit formé en grammes ou en litres.

30. Vrai. Un Faraday réduira 1 mol de cation $Na^+(aq)$, 0,5 mol de $Mg^{2+}(aq)$ et 0,33 mol d'$Al^{3+}(aq)$.

$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$: il faut 1 mol d'e^- pour former 1 mol de Na(*s*).
1 mol d'e^- donnera donc 1 mol de Na.

$Mg^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Mg(s)$: il faut 2 mol d'e^- pour former 1 mol de Mg(*s*).
1 mol d'e^- donnera 1 mol de Mg/2 = 0,5 mol.

$Al^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons Al(s)$: il faut 3 mol d'e– pour former 1 mol de Al(*s*).
1 mol d'e^- donnera 1 mol de Al/3 = 0,33 mol.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Entraînement

Exercices

1. Dans les espèces suivantes, déterminez le nombre d'oxydation de l'élément souligné :

a) $\underline{C}H_3OH$

b) $Na_2\underline{S}_2O_4$

c) $\underline{Cl}O_2^-$

d) $K\underline{I}O_3$

e) $H\underline{P}O_4^{2-}$

2. Pondérez les équations suivantes en précisant, pour chaque réaction, les nombres d'oxydation des éléments impliqués ainsi que la réaction d'oxydation, la réaction de réduction, l'oxydant et le réducteur.

a) $P_4(s) + HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3PO_4(aq) + NO(g)$

b) $Na_2TeO_3(aq) + NaI(aq) + HCl(aq) \rightarrow NaCl(aq) + Te(s) + I_2(aq) + H_2O(l)$

c) $IO_3^-(aq) + HSO_3^-(aq) + OH^-(aq) \rightarrow I^-(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$

d) $HS_2O_3^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow S(s) + HSO_4^-(aq) + H_2O(l)$

e) $NO(g) + KMnO_4(aq) + HCl(aq) + KCl(aq) \rightarrow MnCl_2(aq) + KNO_3(aq) + H_2O(l)$

3. Écrivez les équations ioniques et moléculaires pondérées des réactions suivantes.

a) Une solution aqueuse de sulfure de sodium réagit avec une solution aqueuse de permanganate de sodium en présence de sulfate d'hydrogène pour donner, entre autres, du soufre solide et un sel de manganèse(II).

b) Du zinc métallique est plongé dans une solution aqueuse de nitrite de sodium basifiée par de l'hydroxyde de sodium. Cette réaction libère de l'ammoniac gazeux et on forme, entre autres, du zincate de sodium (Na_2ZnO_2) aqueux.

c) On ajoute de l'oxyde de chrome(III) solide à une solution aqueuse contenant un mélange d'hydroxyde de potassium et de nitrate de potassium. Les produits de cette réaction sont du chromate de potassium aqueux et du nitrite de potassium aqueux.

d) En présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium, le diiode solide dismute pour donner, entre autres, de l'iodure de potassium aqueux et de l'iodate de potassium aqueux.

4. En vous basant sur le tableau des couples rédox, indiquez si les réactions suivantes sont possibles. Le cas échéant, écrivez l'équation moléculaire pondérée de la réaction.

a) On fait barboter du dichlore gazeux dans une solution aqueuse de sulfate de sodium.

b) On fait barboter du monoxyde d'azote dans une solution aqueuse d'hypochlorite d'hydrogène.

c) On plonge une pièce de cuivre dans une solution aqueuse de nitrate de fer(III).

d) On fait passer un courant d'ozone gazeux dans une solution aqueuse acidifiée d'ions fer(II).

e) Un morceau de plomb est plongé dans une solution de sulfate de cadmium.

Copyright © 2017 Dunod.

5. Quels sont les métaux divalents qui ne réagiront pas avec le chlorure d'hydrogène ?

6. Une pièce métallique en cuivre est en contact avec de l'eau salée. Pour la protéger de la corrosion, on hésite entre l'addition d'un morceau de zinc ou d'argent. Quelle est, selon vous, la solution correcte ?

7. Expliquez pourquoi, en solution aqueuse, les ions nitrate ne vont jamais réagir à l'anode, alors que les ions nitrite bien.

8. Est-il possible pour un réactif de réduire $Au^{3+}(aq)$ en $Au(s)$ mais de ne pas réduire $MnO_2(s)$ en $Mn^{2+}(aq)$? Quelle gamme de valeurs devrait avoir le potentiel standard de ce réactif ?

9. Un échantillon de 2,00 g d'oxyde de manganèse(IV) impur est chauffé en présence de chlorure d'hydrogène pour donner, entre autres, du chlorure de manganèse(II) et du dichlore gazeux. Ce dernier est collecté dans 100,0 mL d'une solution aqueuse contenant de l'iodure de potassium en excès. On forme du chlorure de potassium et du diiode aqueux. 10,0 mL de la solution obtenue sont additionnés d'empois d'amidon et décolorés par 18,4 mL d'une solution à 24,8 $g \cdot L^{-1}$ de thiosulfate de sodium pentahydraté. Quelle est la pureté de l'échantillon de départ ?

10. Lors du fonctionnement de la pile suivante :

$$Zn(s) \mid Zn(NO_3)_2(aq)\ 0{,}10\ mol \cdot L^{-1} \parallel AgNO_3(aq)\ 0{,}14\ mol \cdot L^{-1} \mid Ag(s)$$

on observe une variation totale d'épaisseur de la cathode de $5{,}63 \cdot 10^{-2}$ cm.

Calculez la variation de masse de l'anode, sachant que les deux électrodes ont une surface de 1 dm^2. Les masses volumiques du zinc et de l'argent sont respectivement de 7,13 $g \cdot cm^{-3}$ et de 10,50 $g \cdot cm^{-3}$ à 25 °C.

11. Dans une pile de concentration, le compartiment le plus concentré est-il à l'anode ou à la cathode ? Expliquez.

12. Une pile de concentration est constituée de deux demi-éléments $Ag^+(aq)/Ag(s)$ ayant chacun un volume de 2,0 L. La concentration d'$Ag^+(aq)$ est de 1,5 $mol \cdot L^{-1}$ dans l'un et de $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ $mol \cdot L^{-1}$ dans l'autre. Pendant combien de temps cette pile peut-elle fournir un courant de 10,0 A avant d'être déchargée ?

13. La force électromotrice de la pile suivante étant de +1,938 V à 25 °C, calculez le potentiel standard du couple $Ga^{3+}(aq)/Ga(s)$ à partir du potentiel standard du couple $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$.

$$Ga(s) \mid Ga^{3+}(aq)\ 0{,}1\ mol \cdot L^{-1} \parallel Cl^-\ (aq)\ 1{,}0\ mol \cdot L^{-1} \mid Cl_2(g)\ 1{,}0\ atm \mid Pt(s)$$

Quelle sera la valeur de la force électromotrice de cette pile si la pression en Cl_2 est réduite à 0,1 atm ?

14. Quelle devrait être la concentration en nitrate d'étain(IV) pour obtenir une différence de potentiel de +0,611 V lorsque la pile suivante fonctionne à 25 °C ?

$$Pt(s) \mid Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq)\ 0{,}069\ mol \cdot L^{-1} \parallel Fe^{3+}(aq)\ 0{,}15\ mol \cdot L^{-1}, Fe^{2+}(aq)\ 0{,}10\ mol \cdot L^{-1} \mid Pt(s)$$

15. Vous construisez une pile de concentration où la première demi-pile (A) (0,5 L) contient une solution aqueuse de chlorure de zinc 1,00 $mol \cdot L^{-1}$ dans laquelle plonge une lame de zinc et où la deuxième demi-pile (B) (250 mL) contient une solution aqueuse de chlorure de zinc $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$ dans laquelle plonge également une lame de zinc.

a) Indiquez le compartiment (A ou B) dans lequel se produira la réduction et le compartiment dans lequel se produira l'oxydation à 25 °C.

b) Calculez la force électromotrice de cette pile de concentration à 25 °C.

c) Calculez la force électromotrice de la pile lorsqu'on additionne 100 mL d'eau pure dans le compartiment cathodique à 25 °C (on ne considère pas l'autoprotolyse de l'eau).

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

16. Une pile est constituée des couples $Mn^{2+}(aq)/Mn(s)$ et $Pb^{2+}(aq)/Pb(s)$. Calculez la concentration en $Pb^{2+}(aq)$ lorsque la force électromotrice de la pile vaut 0,972 V à 25 °C et la concentration en $Mn^{2+}(aq)$ 1,3 mol·L^{-1}.

17. Quelle masse d'aluminium sera déposée à la cathode après le passage d'un courant de 23,0 A pendant 30 minutes dans une solution d'un sel d'aluminium ?

18. Une même quantité de courant (même durée et même intensité) traverse trois cellules électrolytiques dont les solutions renferment : (1) un sel de nickel, (2) un sel de fer(III), (3) une solution d'acide fort. Si le dépôt de nickel métallique sur l'électrode (1) est de 320 mg, quelle masse de fer et quel volume de H_2 (sous conditions T.P.N.) recueille-t-on dans la deuxième et la troisième cellules ?

19. Une solution aqueuse de sulfate de cuivre(II) est placée dans une cellule électrolytique munie d'électrodes de platine, inertes.

a) Quelle masse de cuivre métallique est produite si on fait passer un courant de 5,0 ampères dans la cellule pendant 1,5 heure ?

b) Durant cette électrolyse, quel volume de gaz (lequel ?) est collecté à 25 °C et sous 750 mmHg ?

20. Une solution aqueuse contient les ions d'un métal 3+. Après électrolyse de cette solution sous un courant de 5,0 A durant 10 minutes, 2,04 g du métal sont déposés à la cathode. Quelle est l'identité du métal ?

21. La variation d'enthalpie libre standard de la réaction :

$$Hg_2Br_2(s) + Ni(s) \rightleftharpoons 2\ Hg(l) + 2\ Br^-(aq) + Ni^{2+}(aq)$$

vaut –72,3 kJ à 25 °C.

Quelle sera la force électromotrice d'une pile galvanique basée sur cette réaction si la concentration en bromure de nickel(II) est de 0,45 mol·L^{-1} ?

22. Que vaut la constante d'équilibre de la réaction entre du Fe(s) et des ions $Pb^{2+}(aq)$ à 25 °C ?

23. Soit la réaction d'électrolyse de l'eau (non équilibrée) : $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + O_2(g)$

Calculez la force électromotrice standard et la variation d'enthalpie libre standard de cette réaction à 25 °C.

24. Une pile est constituée d'un demi-élément contenant une électrode d'argent plongeant dans une solution aqueuse de perchlorate d'argent et d'un demi-élément contenant une électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse d'iodure de potassium. On observe, au fil de la réaction, l'apparition de diiode solide dans ce dernier compartiment.

a) Écrivez l'équation de la réaction dans le sens dans lequel elle se déroule dans les conditions standard à 25 °C.

b) Représentez le schéma de la pile.

c) Que vaut la force électromotrice standard de la pile à 25 °C ?

d) Que vaut la variation d'enthalpie libre standard caractéristique de cette réaction à 25 °C ?

e) Que vaut la constante d'équilibre de cette réaction à 25 °C ?

25. À 25 °C, une pile électrochimique est constituée d'un demi-élément dans lequel un fil de platine plonge dans une solution contenant $Fe^{3+}(aq)$ 0,1 mol·L^{-1} et $Fe^{2+}(aq)$ 0,1 mol·L^{-1} et d'un autre demi-élément constitué de thallium métallique immergé dans une solution de $Tl^{+}(aq)$ 0,1 mol·L^{-1}.

a) Écrivez les demi-réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode ainsi que la réaction qui actionne cette pile.

b) Représentez le schéma de cette pile.

Copyright © 2017 Dunod.

c) Calculez la force électromotrice de cette pile.

d) Quelle est la constante d'équilibre de cette réaction à cette température ?

e) Quel sera l'effet d'une diminution de la concentration en Tl^+ sur la force électromotrice de la pile ?

f) Est-il envisageable de remplacer l'électrode de thallium par une électrode de platine ?

Retrouvez des exercices supplémentaires sur la page associée à l'ouvrage sur le site dunod.com.



Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. Calculons les nombres d'oxydation de l'élément souligné pour chaque espèce :

$\underline{C}H_3OH$: $x + 3 \times (+1) + (-2) + (+1) = 0 \rightarrow x = -2$

$Na_2\underline{S}_2O_4$: $2 \times (+1) + 2x + 4 \times (-2) = 0 \rightarrow x = +3$

$\underline{Cl}O_2^-$: $x + 2 \times (-2) = -1 \rightarrow x = +3$

$K\underline{I}O_3$: $(+1) + x + 3 \times (-2) = 0 \rightarrow x = +5$

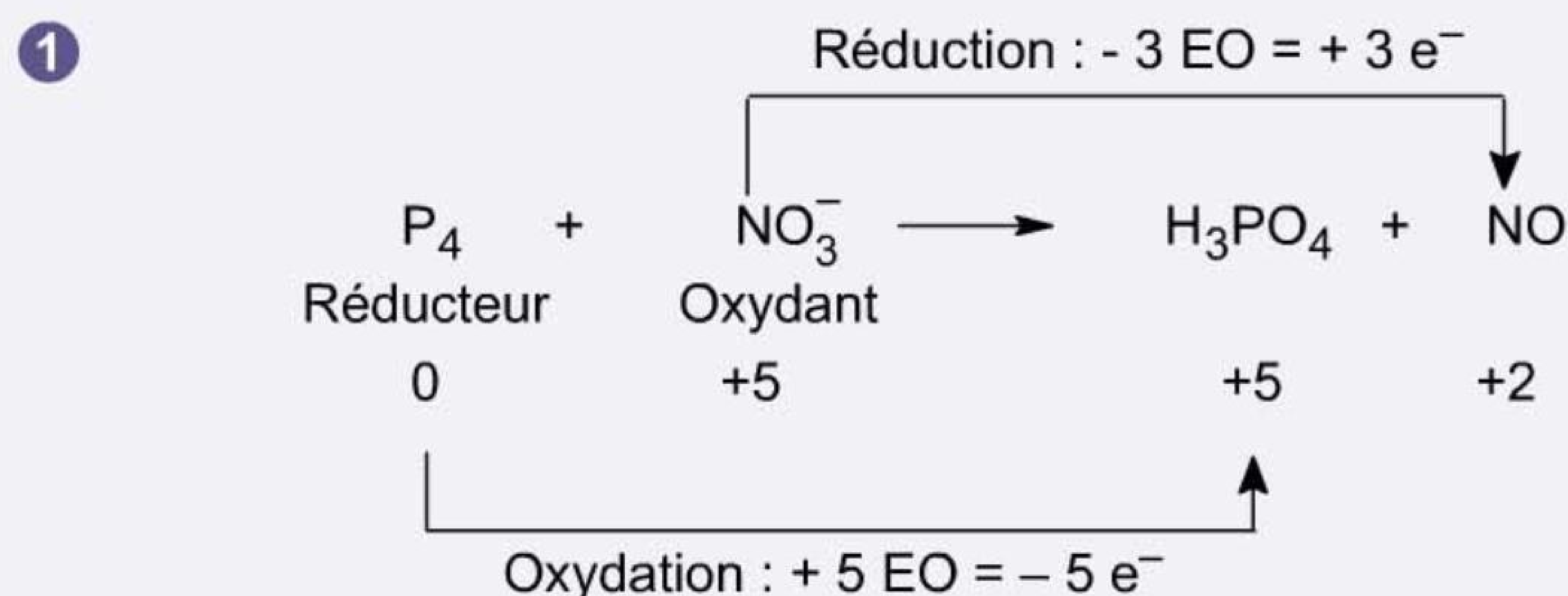
$H\underline{P}O_4^{2-}$: $(+1) + x + 4 \times (-2) = -2 \rightarrow x = +5$

2. a) Pour pondérer les équations proposées, deux méthodes existent (voir fiche 3).

Méthode globale :

1) Trouvez les états d'oxydation des éléments impliqués, tracez les flèches d'oxydation et de réduction et trouvez l'oxydant et le réducteur.

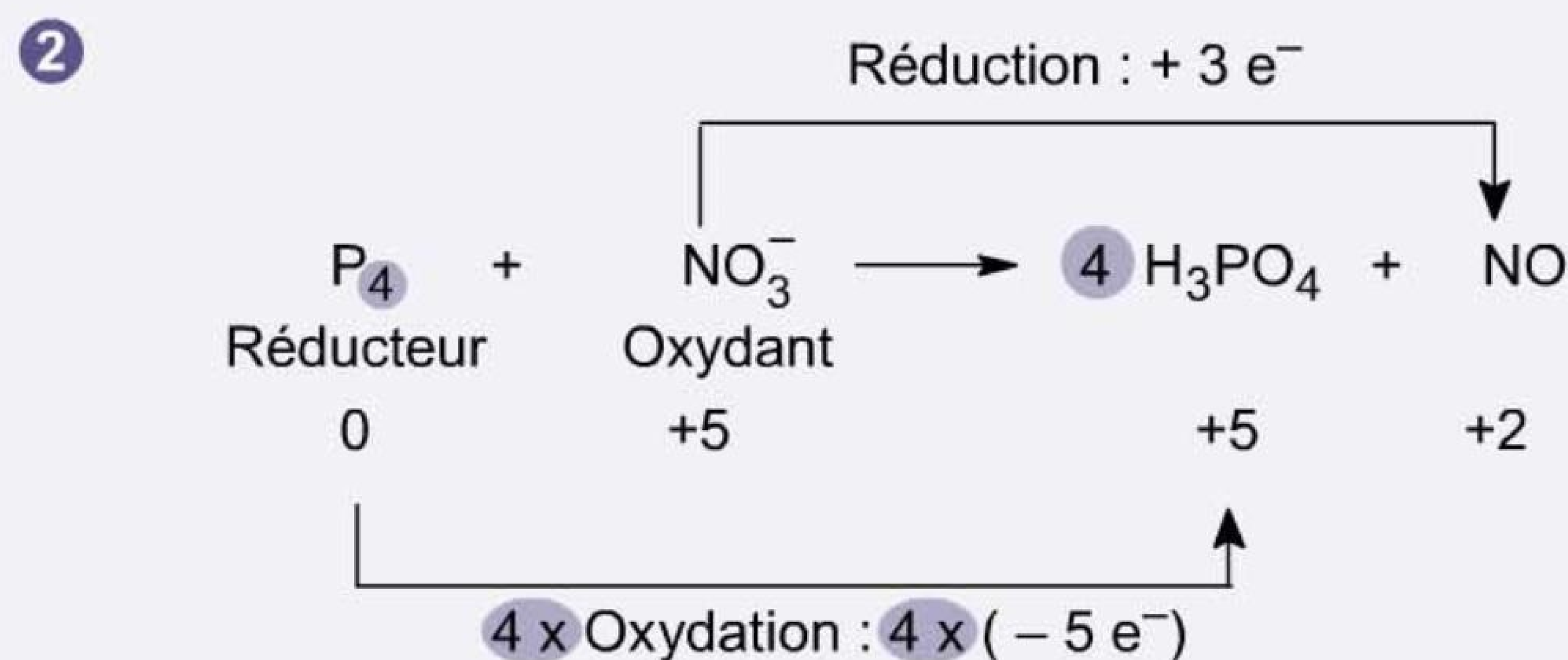
L'élément phosphore passe d'un état d'oxydation 0 (dans P_4) à un état d'oxydation +5 (dans H_3PO_4), alors que l'azote passe d'un état d'oxydation +5 (dans HNO_3) à un état d'oxydation +2 (dans NO).



Remarque

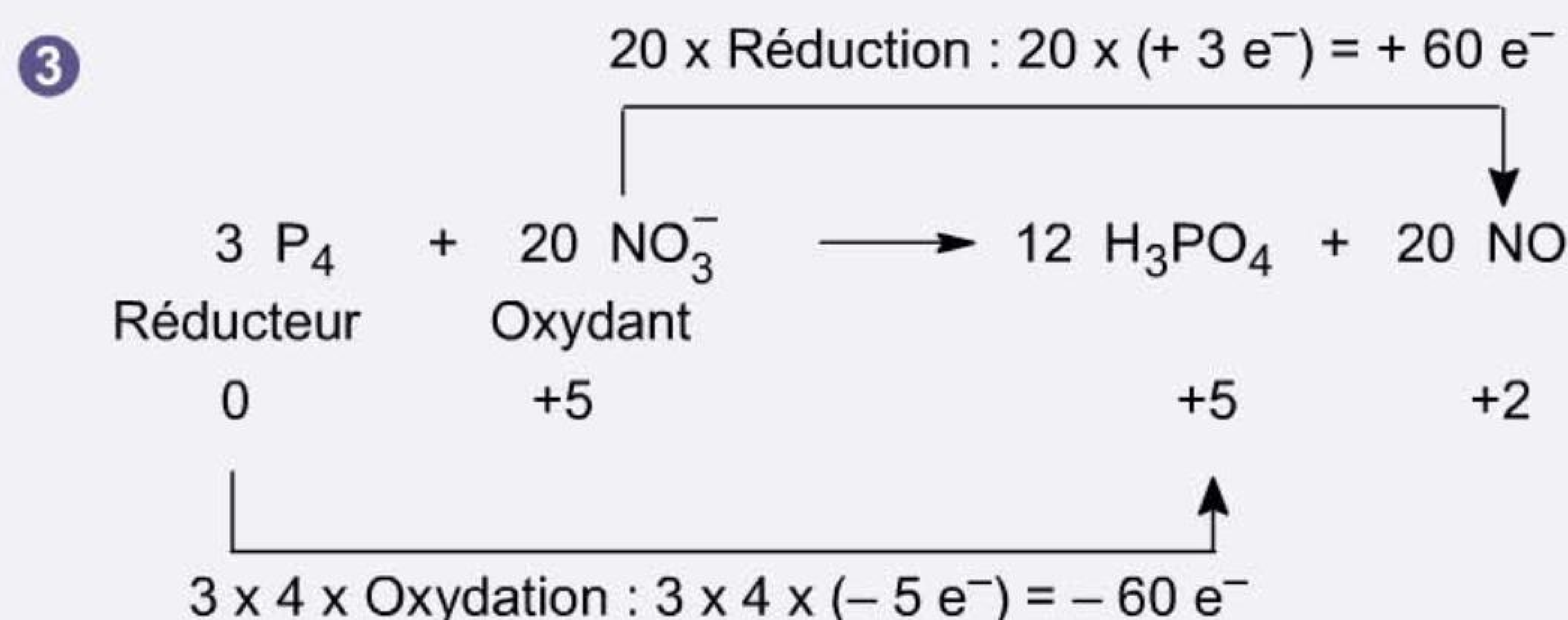
HNO_3 est écrit sous forme d'ions car cet acide est fort, alors que H_3PO_4 (acide faible) est écrit sous forme moléculaire (voir chapitre suivant).

2) Tenez compte des indices affectant les éléments participant à l'oxydo-réduction.



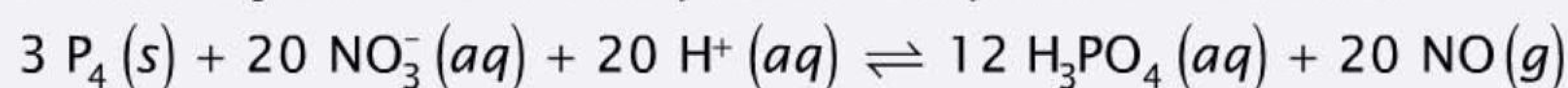
Copyright © 2017 Dunod.

3) Veillez à ce que le nombre d'électrons transférés soit correct.



4) L'équilibre des charges n'étant pas établi, il faut combler le déséquilibre de charges entre les deux membres en tenant compte du milieu réactionnel.

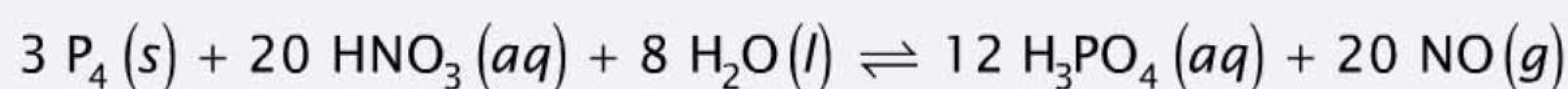
Il y a 20 charges négatives dans le membre de gauche et aucune charge dans le membre de droite. Il faut donc ajouter 20 charges positives dans le membre de gauche. Comme la réaction s'effectue en milieu acide, il faudra ajouter 20 H^+. L'équation ionique devient donc :



$$3\ P_4(s) + 20\ NO_3^-(aq) + 20\ H^+(aq) \rightleftharpoons 12\ H_3PO_4(aq) + 20\ NO(g)$$

5) Ajoutez, si nécessaire, des molécules d'H_2O dans l'un ou l'autre membre afin d'équilibrer les atomes O et H.

Il y a 20 atomes d'hydrogène et 60 atomes d'oxygène dans le membre de gauche. Il y a 36 atomes d'hydrogène et 68 atomes d'oxygène dans le membre de droite. Il faut donc ajouter 8 molécules d'H_2O dans le membre de gauche. Soit l'équation bilan équilibrée :



$$3\ P_4(s) + 20\ HNO_3(aq) + 8\ H_2O(l) \rightleftharpoons 12\ H_3PO_4(aq) + 20\ NO(g)$$

Méthode par demi-équations :

1) Identifiez l'espèce qui est oxydée et celle qui est réduite en considérant les états d'oxydation des éléments impliqués dans la réaction.



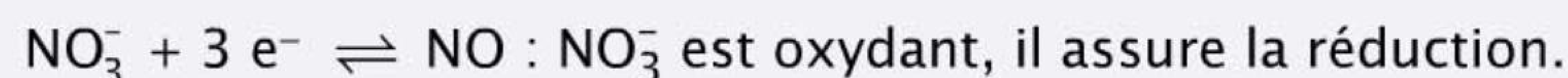
$$P_4 + NO_3^- \rightleftharpoons H_3PO_4 + NO$$

$EO_P = 0$, $EO_N = +5$, $EO_P = +5$, $EO_N = +2$

2) Écrivez séparément les équations d'oxydation et de réduction en indiquant les électrons cédés ou gagnés correspondants et en veillant à ne pas oublier d'équilibrer le nombre d'atomes qui changent d'état d'oxydation.



$P_4 \rightleftharpoons \mathbf{4}\ H_3PO_4 + \mathbf{4} \times 5\ e^-$: P_4 est réducteur, il subit l'oxydation.



$NO_3^- + 3\ e^- \rightleftharpoons NO$: NO_3^- est oxydant, il assure la réduction.

3) Équilibrez les charges en utilisant H^+.



$$P_4 \rightleftharpoons 4\ H_3PO_4 + 20\ e^- + 20\ H^+$$

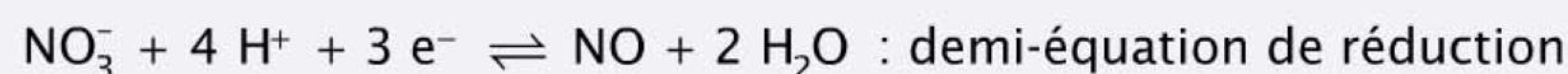


$$NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightleftharpoons NO$$

4) Équilibrez les atomes d'oxygène et d'hydrogène en utilisant H_2O.

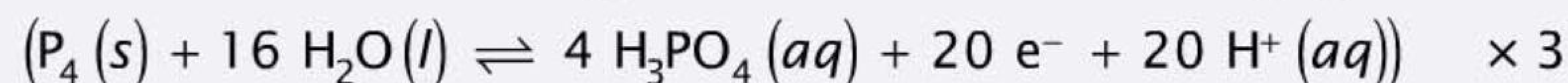


$P_4 + 16\ H_2O \rightleftharpoons 4\ H_3PO_4 + 20\ e^- + 20\ H^+$: demi-équation d'oxydation

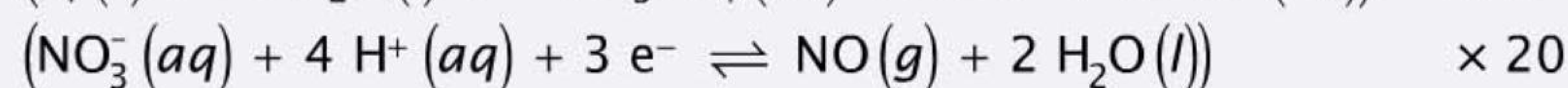


$NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightleftharpoons NO + 2\ H_2O$: demi-équation de réduction

5) Multipliez les demi-réactions par des nombres entiers appropriés de manière à ce que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons gagnés.



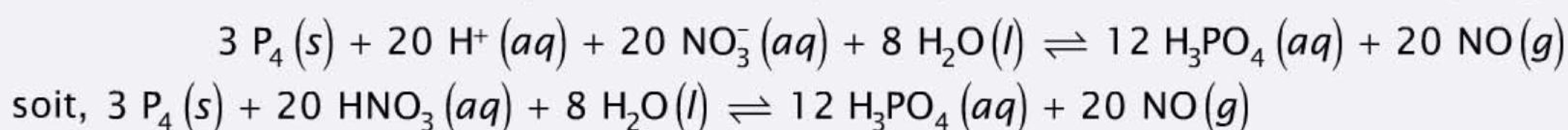
$$\left(P_4(s) + 16\ H_2O(l) \rightleftharpoons 4\ H_3PO_4(aq) + 20\ e^- + 20\ H^+(aq)\right) \quad \times 3$$



$$\left(NO_3^-(aq) + 4\ H^+(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2\ H_2O(l)\right) \quad \times 20$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

6) Combinez les réactions équilibrées et simplifiez pour obtenir la réaction ionique globale.

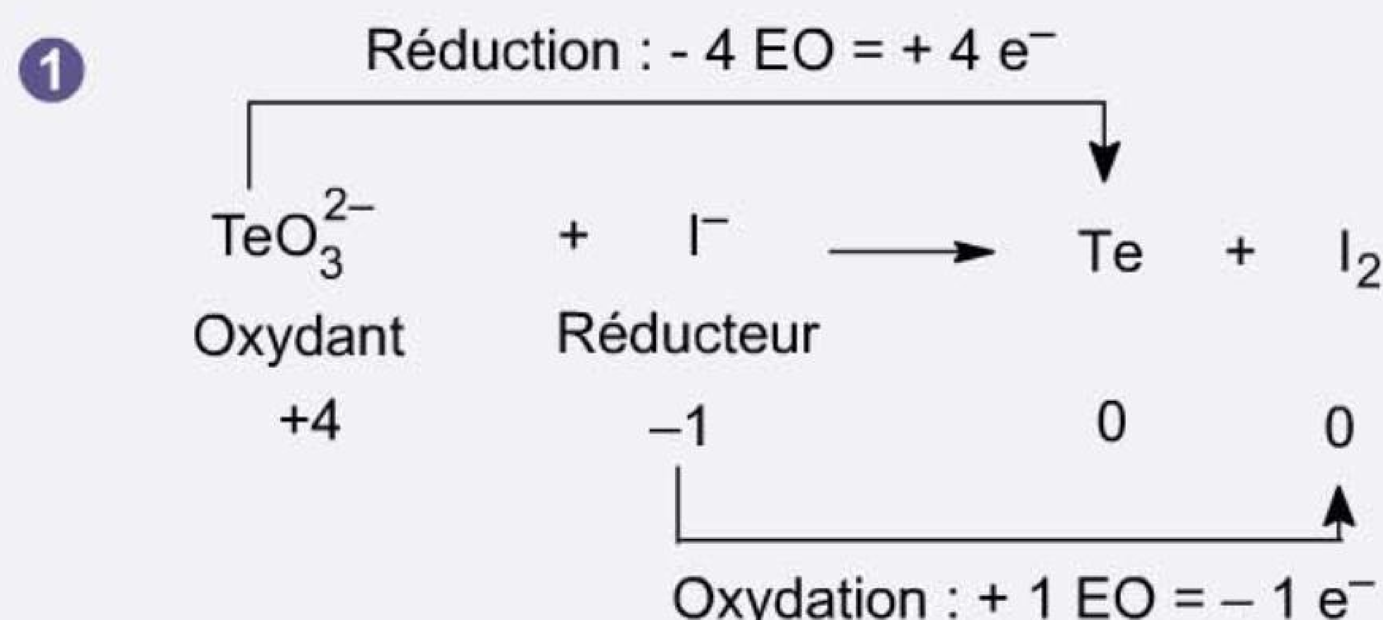


$$3\ P_4(s) + 20\ H^+(aq) + 20\ NO_3^-(aq) + 8\ H_2O(l) \rightleftharpoons 12\ H_3PO_4(aq) + 20\ NO(g)$$

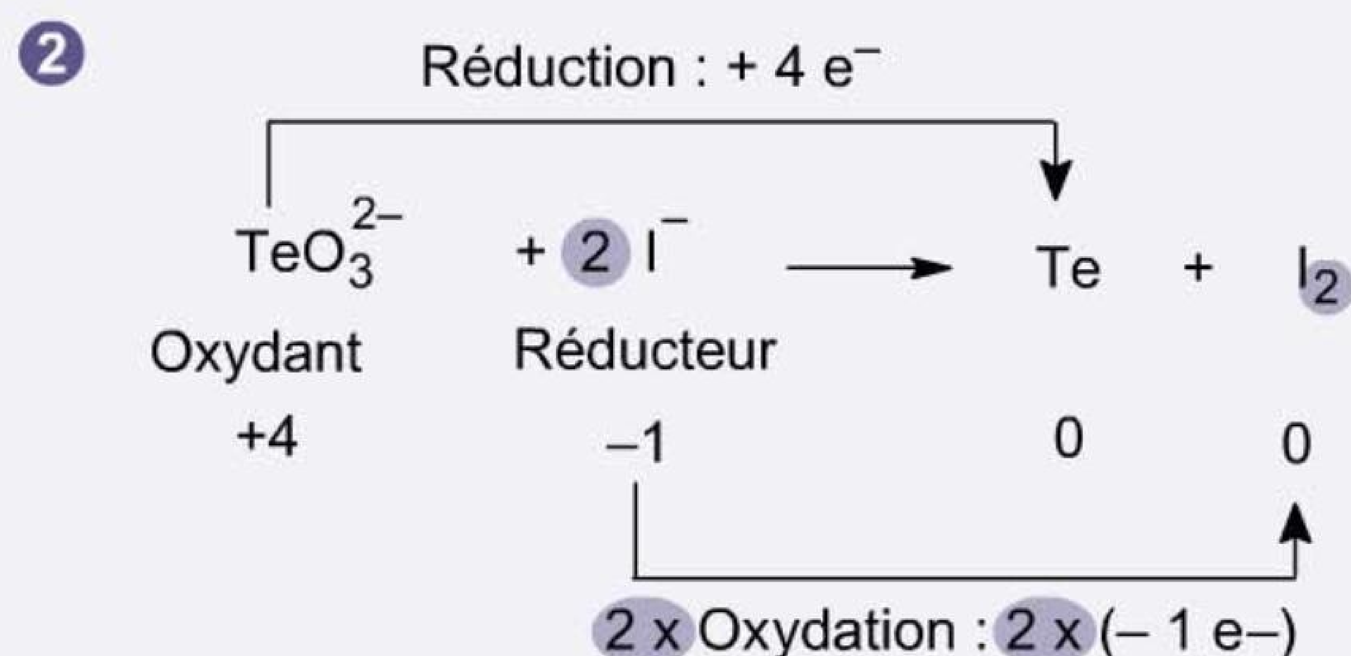
soit, $3\ P_4(s) + 20\ HNO_3(aq) + 8\ H_2O(l) \rightleftharpoons 12\ H_3PO_4(aq) + 20\ NO(g)$

b) Appliquons la méthode globale avec les mêmes principes, dans le même ordre.

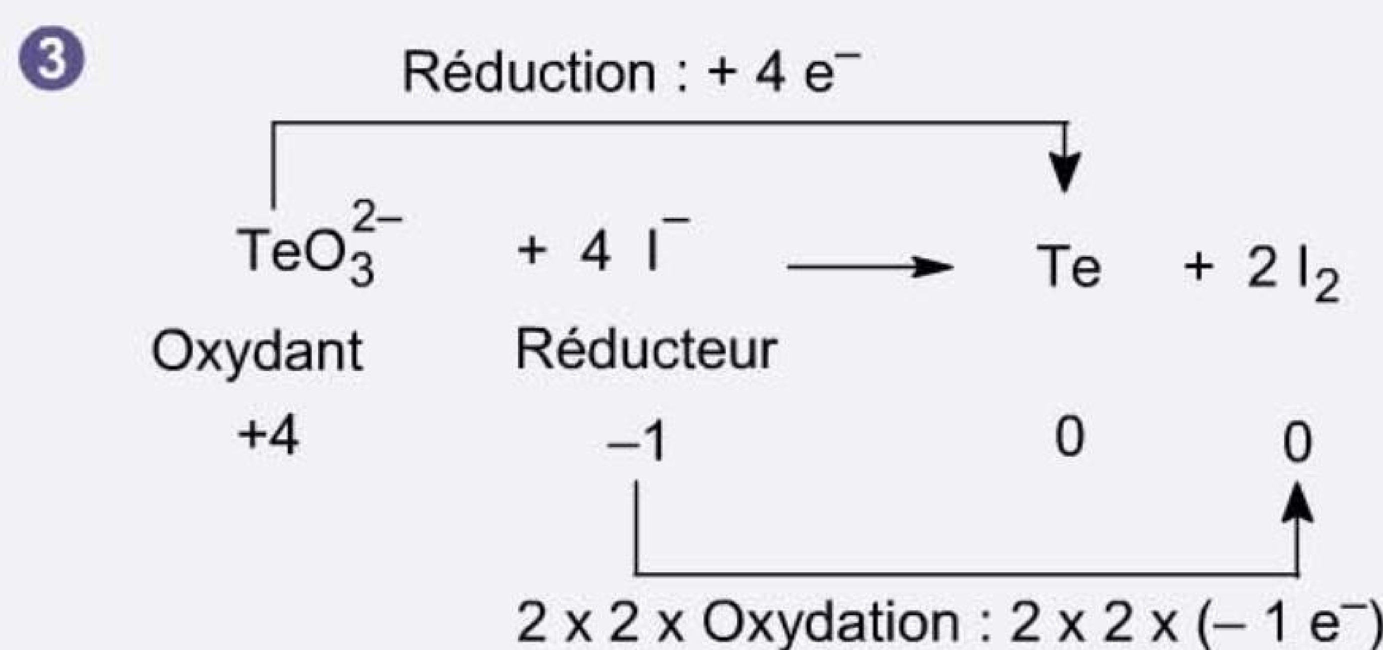
1) Le tellure passe d'un état d'oxydation +4 (dans Na_2TeO_3, c'est-à-dire dans TeO_3^{2-}) à un état d'oxydation 0 (dans Te), alors que l'iode passe d'un état d'oxydation –1 (dans NaI, c'est-à-dire dans I^-) à un état d'oxydation 0 (dans I_2).



2) En tenant compte de l'indice 2 dans la molécule de diiode du membre de droite, on a :



3) Pour que le nombre d'électrons transférés soit le même, il vient :



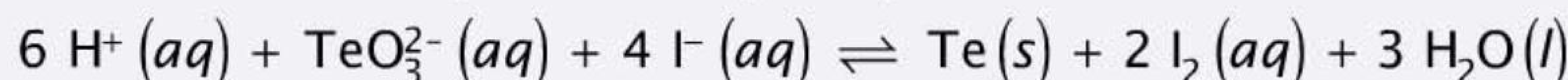
4) L'équilibre des charges n'étant pas établi, il faut combler le déséquilibre de charges entre les deux membres en tenant compte de la nature du milieu réactionnel.

Il y a 6 charges négatives dans le membre de gauche et aucune charge dans le membre de droite. Comme la réaction s'effectue en milieu acide, il faut donc ajouter 6 charges positives dans le membre de gauche, soit 6 H^+. L'équation ionique devient donc :



$$6\ H^+ + TeO_3^{2-} + 4\ I^- \rightleftharpoons Te + 2\ I_2$$

5) Il y a 3 atomes d'oxygène et 6 atomes d'hydrogène dans le membre de gauche. Il n'y a ni atome d'oxygène ni atome d'hydrogène dans le membre de droite. Il faut donc ajouter 3 molécules d'H_2O dans le membre de droite. Soit l'équation ionique équilibrée :



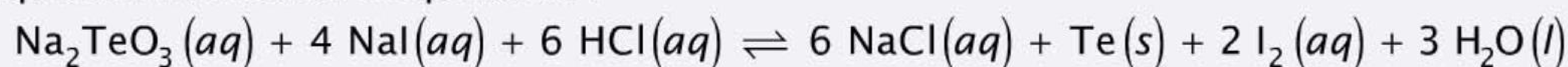
$$6\ H^+(aq) + TeO_3^{2-}(aq) + 4\ I^-(aq) \rightleftharpoons Te(s) + 2\ I_2(aq) + 3\ H_2O(l)$$

Copyright © 2017 Dunod.

Passons à présent à l'équation moléculaire équilibrée : dans l'énoncé, il est indiqué que les produits de départ sont Na_2TeO_3, NaI et HCl. On doit donc ajouter 6 ions Cl^- (pour former 6 HCl), 2 ions Na^+ (pour former Na_2TeO_3) et encore 4 ions Na^+ (pour former 4 NaI) dans le membre de gauche.

Il faudra dès lors également ajouter ces mêmes ions dans le membre de droite, ce qui donnera 6 molécules de NaCl.

Soit l'équation moléculaire équilibrée :



$$Na_2TeO_3\,(aq) + 4\ NaI(aq) + 6\ HCl(aq) \rightleftharpoons 6\ NaCl(aq) + Te(s) + 2\ I_2\,(aq) + 3\ H_2O(l)$$

Remarque

L'autre méthode nous permettrait d'établir les 2 demi-réactions.

La demi-équation d'oxydation équilibrée est :



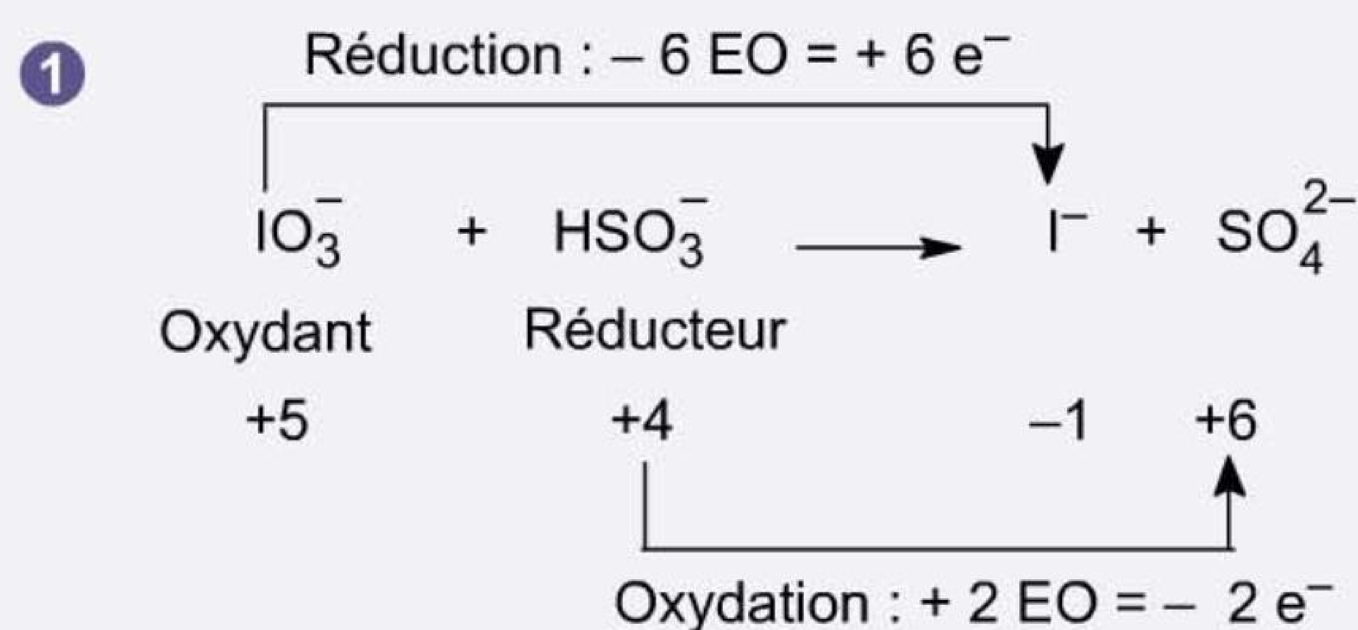
$$2\ I^-\,(aq) \rightleftharpoons I_2\,(aq) + 2\ e^-$$

La demi-équation de réduction équilibrée est :

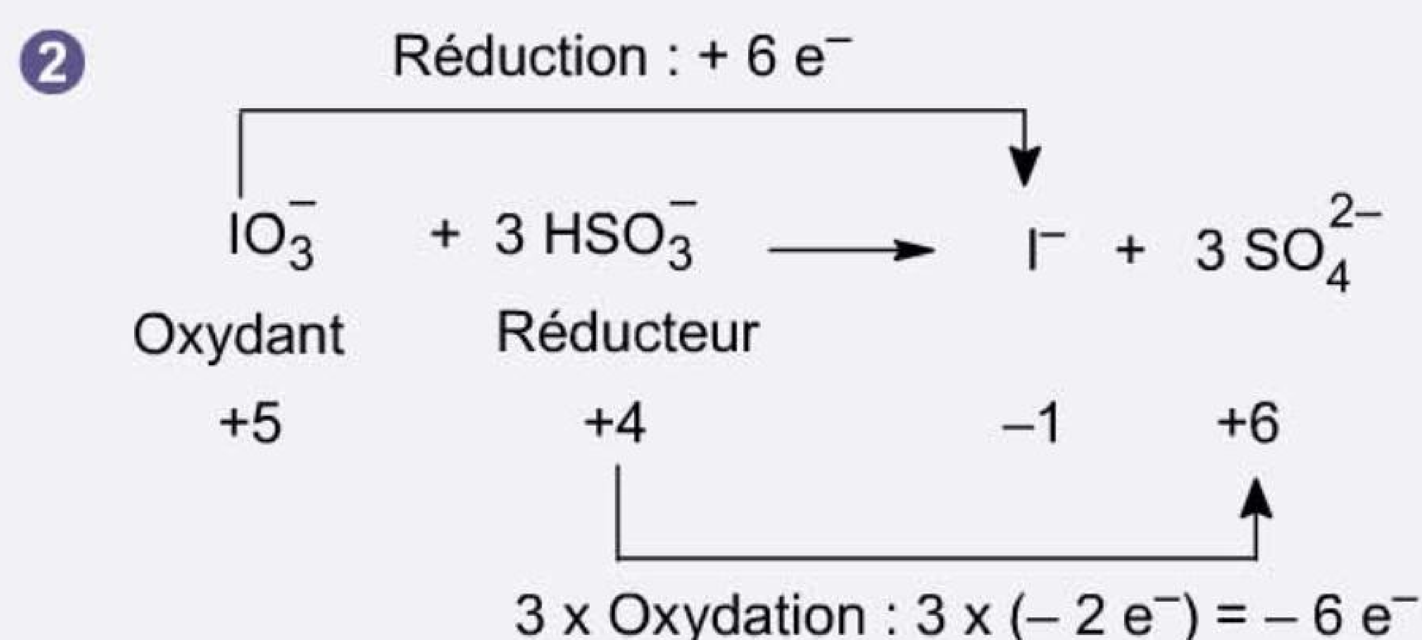


$$TeO_3^{2-}\,(aq) + 6\ H^+\,(aq) + 4\ e^- \rightleftharpoons Te(s) + 3\ H_2O(l)$$

c) Selon la méthode globale, l'atome d'iode passe d'un état d'oxydation +5 (dans IO_3^-) à un état d'oxydation –1 (dans I^-), alors que l'atome de soufre passe d'un état d'oxydation +4 (dans HSO_3^-) à un état d'oxydation +6 (dans SO_4^{2-}).



Dans cette équation, tous les atomes participant à l'oxydo-réduction sont affectés d'un indice 1. Pour que le nombre d'électrons transférés soit le même, il vient :

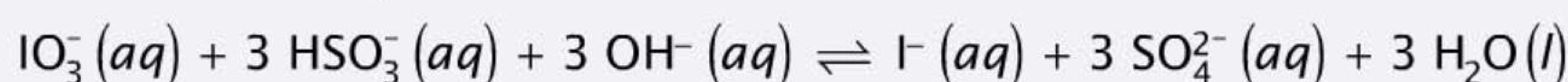


Comblons le déséquilibre de charges entre les deux membres en tenant compte du milieu réactionnel. Il y a 4 charges négatives dans le membre de gauche et 7 charges négatives dans le membre de droite. Comme la réaction s'effectue en milieu basique, il faut donc ajouter 3 charges négatives dans le membre de gauche, soit 3 OH^-. L'équation ionique devient donc :



$$IO_3^- + 3\ HSO_3^- + 3\ OH^- \rightleftharpoons I^- + 3\ SO_4^{2-}$$

Dans cette équation, il y a 15 atomes d'oxygène et 6 atomes d'hydrogène dans le membre de gauche. Il y a 12 atomes d'oxygène et aucun atome d'hydrogène dans le membre de droite. Il faut donc ajouter 3 molécules d'H_2O dans le membre de droite. Soit l'équation ionique équilibrée :



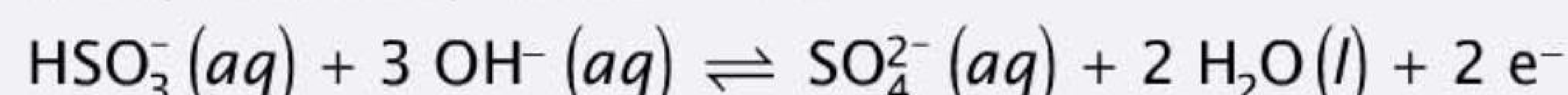
$$IO_3^-\,(aq) + 3\ HSO_3^-\,(aq) + 3\ OH^-\,(aq) \rightleftharpoons I^-\,(aq) + 3\ SO_4^{2-}\,(aq) + 3\ H_2O(l)$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Remarque

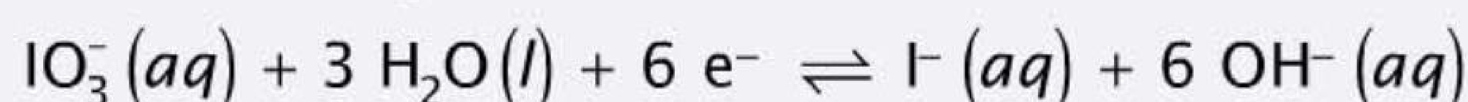
Grâce à l'autre méthode, les demi-réactions peuvent être établies.

La demi-équation d'oxydation équilibrée est :



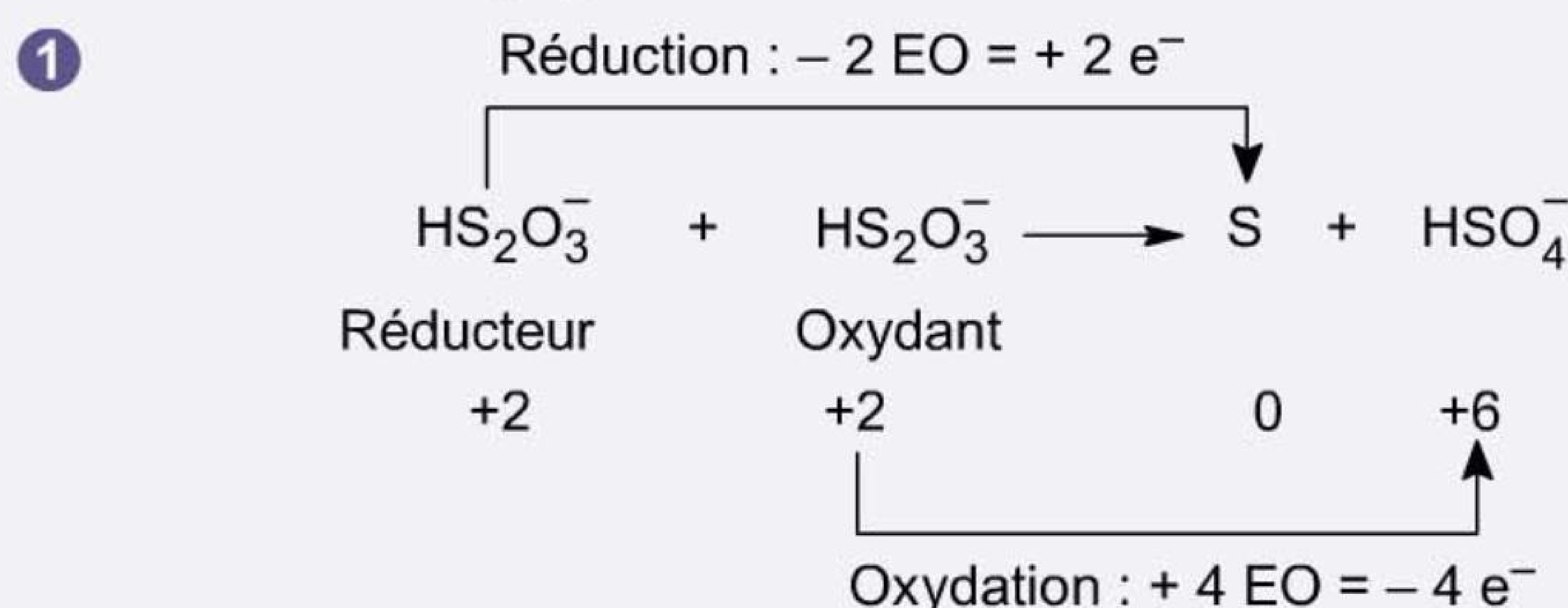
$$HSO_3^-(aq) + 3\ OH^-(aq) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(aq) + 2\ H_2O(l) + 2\ e^-$$

La demi-équation de réduction équilibrée est :

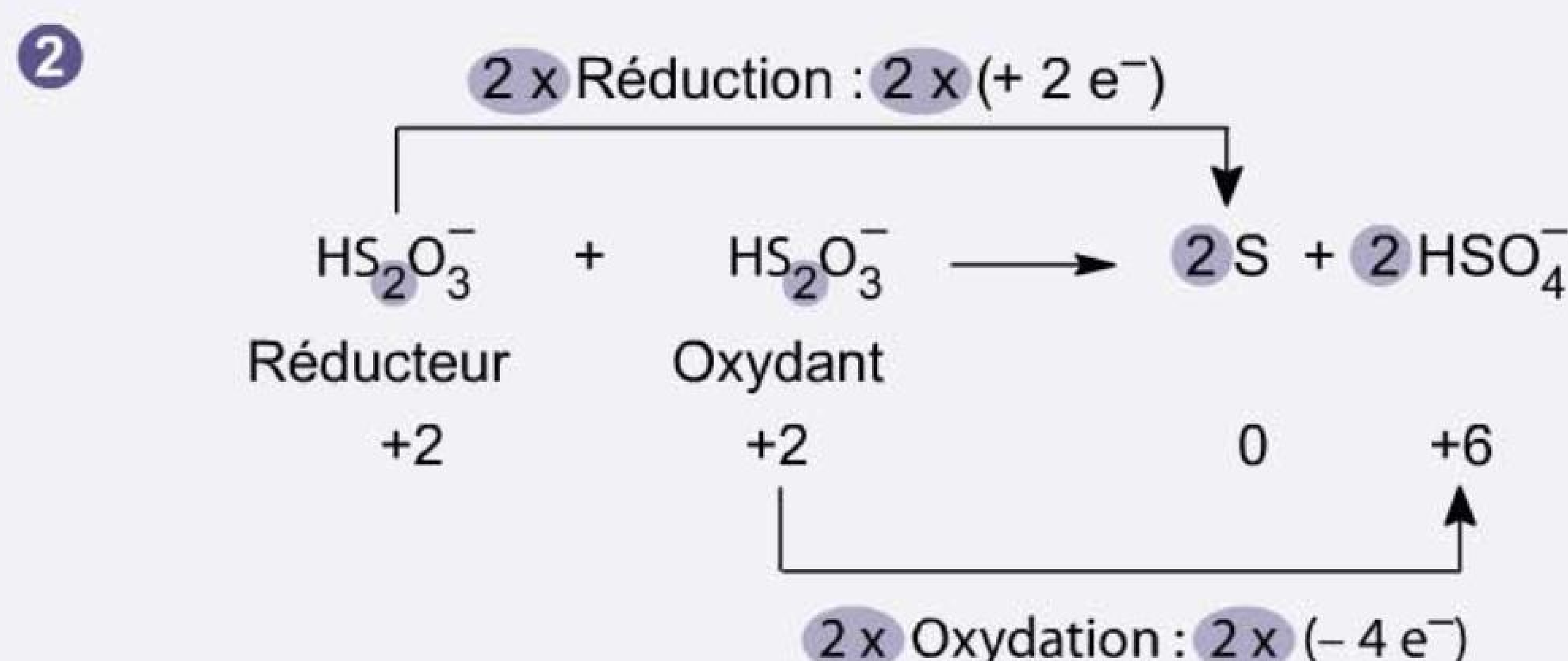


$$IO_3^-(aq) + 3\ H_2O(l) + 6\ e^- \rightleftharpoons I^-(aq) + 6\ OH^-(aq)$$

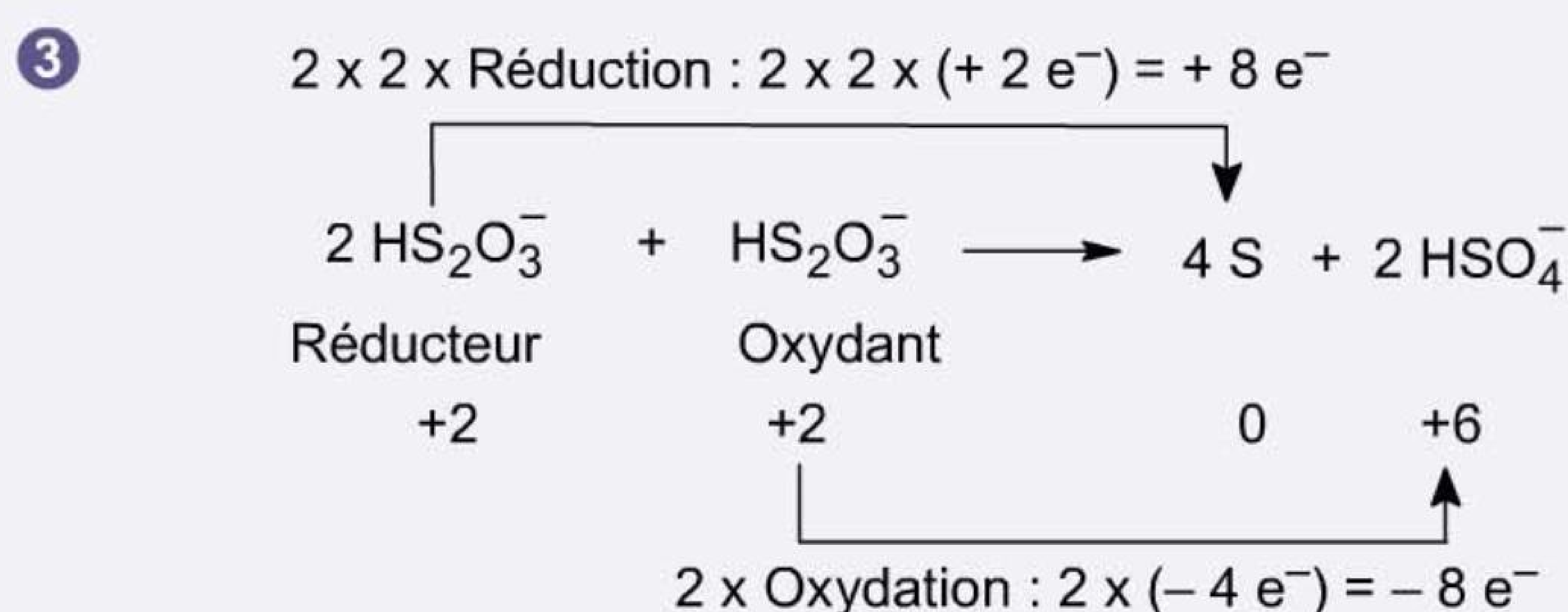
d) L'équation proposée est une équation de dismutation : l'élément soufre passe d'un état d'oxydation +2 (dans $HS_2O_3^-$) à un état d'oxydation 0 (dans S) et à un état d'oxydation +6 (dans HSO_4^-). Pour plus de facilité, écrivons 2 ions $HS_2O_3^-$ afin d'avoir un oxydant et un réducteur.



Si on tient compte des indices affectant les atomes de soufre dans le membre de gauche, il vient :



Pour que le nombre d'électrons transférés soit correct, il vient :



Comblons le déséquilibre de charges entre les deux membres en tenant compte du milieu réactionnel. Il y a 3 charges négatives dans le membre de gauche et 2 charges négatives dans le membre de droite. Comme la réaction s'effectue en milieu acide, il faut donc ajouter 1 charge positive dans le membre de gauche, soit 1 H^+. L'équation ionique devient donc :



$$3\ HS_2O_3^- + H^+ \rightleftharpoons 4\ S + 2\ HSO_4^-$$

Dans cette équation, il y a 9 atomes d'oxygène et 4 atomes d'hydrogène dans le membre de gauche. Il y a 8 atomes d'oxygène et 2 atomes d'hydrogène dans le membre de droite. Il faut donc ajouter une molécule d'H_2O dans le membre de droite. Soit l'équation ionique équilibrée :



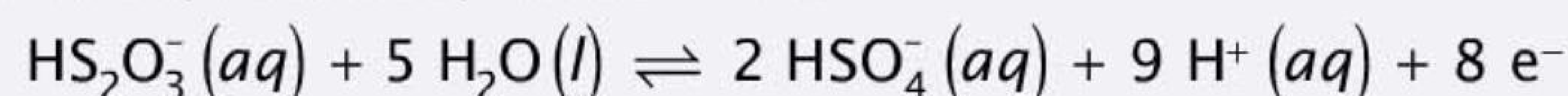
$$3\ HS_2O_3^-(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons 4\ S(s) + 2\ HSO_4^-(aq) + H_2O(l)$$

Copyright © 2017 Dunod.

Remarque

L'autre méthode nous permettrait d'établir les 2 demi-réactions.

La demi-équation d'oxydation équilibrée est :



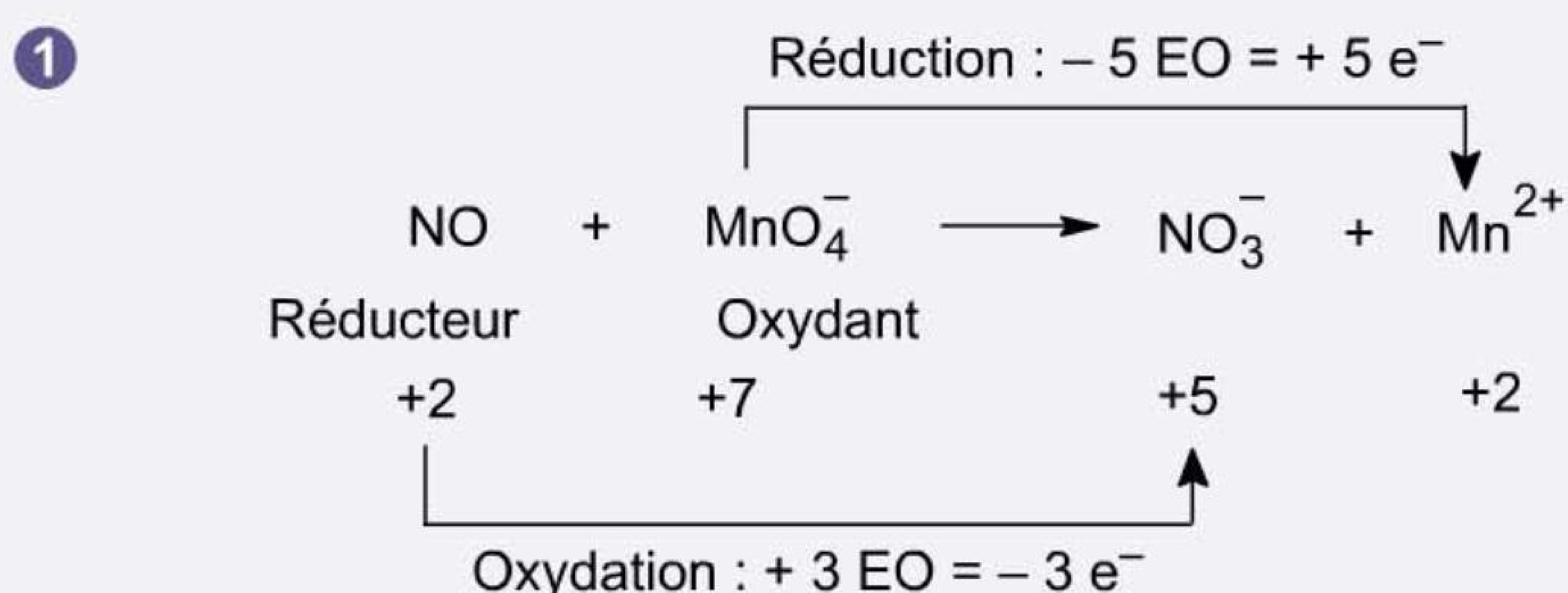
$$HS_2O_3^-(aq) + 5\ H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ HSO_4^-(aq) + 9\ H^+(aq) + 8\ e^-$$

La demi-équation de réduction équilibrée est :



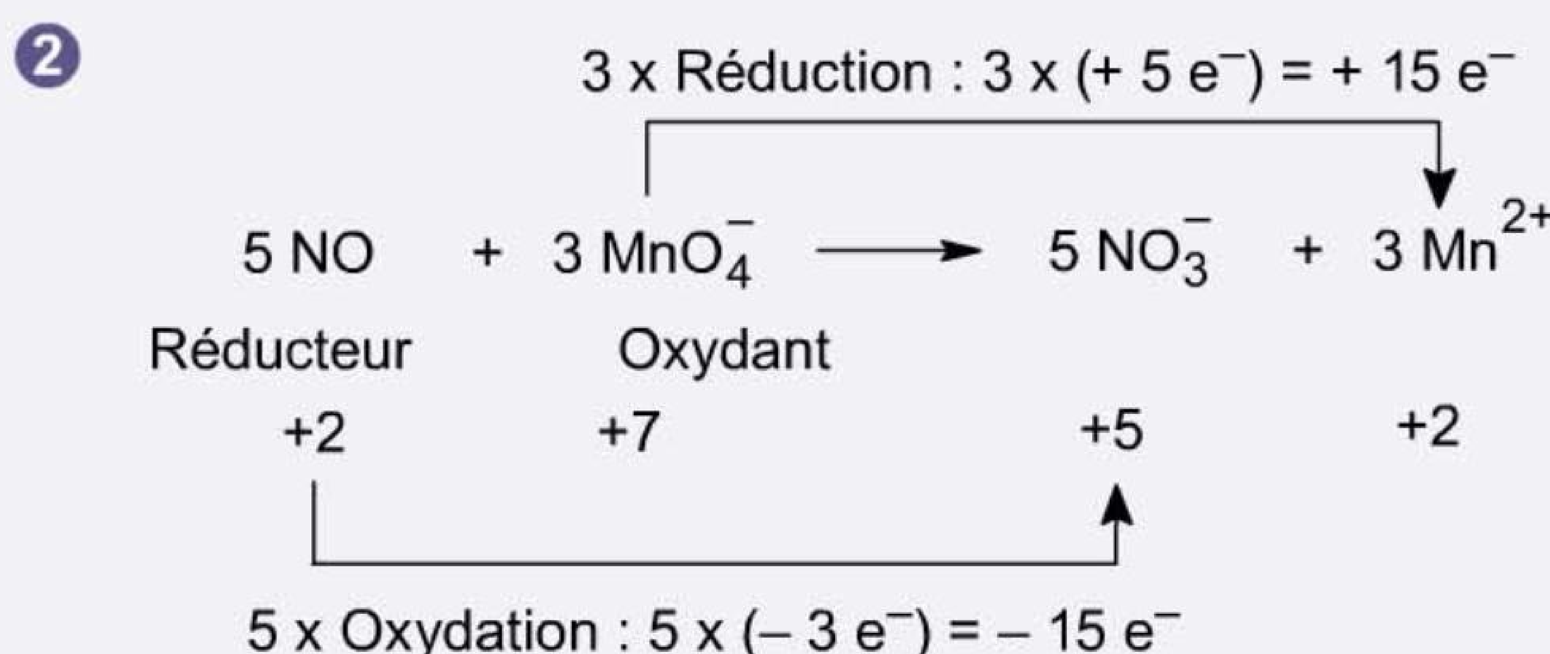
$$HS_2O_3^-(aq) + 5\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightleftharpoons 2\ S(s) + 3\ H_2O(l)$$

e) L'atome d'azote passe d'un état d'oxydation +2 (dans NO) à un état d'oxydation +5 (dans KNO_3, c'est-à-dire NO_3^-), alors que l'atome de manganèse passe d'un état d'oxydation +7 (dans $KMnO_4$, c'est-à-dire MnO_4^-) à un état d'oxydation +2 (dans $MnCl_2$, c'est-à-dire Mn^{2+}).



Dans cette équation, tous les atomes participant à l'oxydo-réduction sont affectés d'un indice 1.

Pour que le nombre d'électrons transférés soit correct, il vient :



Comblons le déséquilibre de charges entre les deux membres en tenant compte du milieu réactionnel. Il y a 3 charges négatives dans le membre de gauche et 5 charges négatives ainsi que 6 charges positives dans le membre de droite. Comme la réaction s'effectue en milieu acide, il faut donc ajouter 4 charges positives dans le membre de gauche, soit 4 H^+. L'équation ionique devient donc :



$$4\ H^+ + 5\ NO + 3\ MnO_4^- \rightleftharpoons 5\ NO_3^- + 3\ Mn^{2+}$$

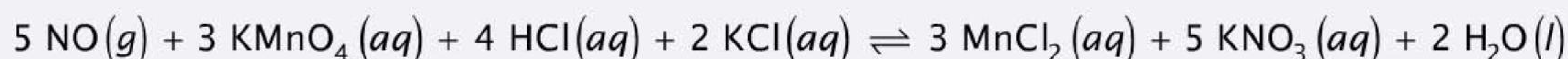
Dans cette équation, il y a 17 atomes d'oxygène et 4 atomes d'hydrogène dans le membre de gauche. Il y a 15 atomes d'oxygène dans le membre de droite. Il faut donc ajouter 2 molécules d'H_2O dans le membre de droite. Soit l'équation ionique équilibrée :



$$4\ H^+(aq) + 5\ NO(g) + 3\ MnO_4^-(aq) \rightleftharpoons 5\ NO_3^-(aq) + 3\ Mn^{2+}(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Passons à présent à l'équation moléculaire équilibrée : dans l'énoncé, il est indiqué que les produits de départ sont $KMnO_4$, HCl (et KCl). On doit donc ajouter 4 ions Cl^- (pour former 4 HCl) et 3 ions K^+ (pour former 3 $KMnO_4$) dans le membre de gauche. On les rajoute aussi dans le membre de droite. Par ailleurs, au niveau des produits, on forme $MnCl_2$ et KNO_3. On a donc besoin de 6 ions Cl^- (pour former 3 $MnCl_2$), 5 ions K^+ (pour former 5 KNO_3) dans le membre de droite.

Si on fait le bilan des contre-ions ajoutés dans chaque membre, il manque donc 2 ions K^+ et 2 ions Cl^- (soit 2 molécules de KCl) dans le membre de gauche. Soit l'équation moléculaire équilibrée :



$$5\ NO(g) + 3\ KMnO_4(aq) + 4\ HCl(aq) + 2\ KCl(aq) \rightleftharpoons 3\ MnCl_2(aq) + 5\ KNO_3(aq) + 2\ H_2O(l)$$

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

Remarque

L'autre méthode nous permettrait d'établir les 2 demi-réactions.

La demi-équation d'oxydation équilibrée est :



$$NO(g) + 2\ H_2O(l) \rightleftharpoons NO_3^-(aq) + 4\ H^+(aq) + 3\ e^-$$

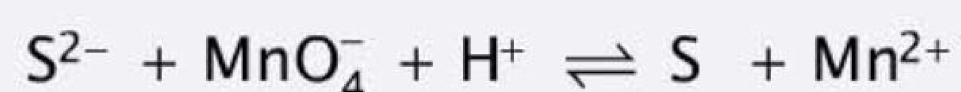
La demi-équation de réduction équilibrée est :



$$MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$

3. Cet exercice est résolu grâce à la méthode des demi-équations, expliquée à l'exercice 2

a) Traduisons dans un premier temps la réaction proposée sous forme d'équation ionique :



$$S^{2-} + MnO_4^- + H^+ \rightleftharpoons S + Mn^{2+}$$

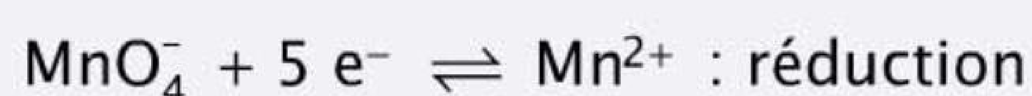


$$EO_S = -2, EO_{Mn} = +7, \quad EO_S = 0, EO_{Mn} = +2$$

Écrivons séparément les équations d'oxydation et de réduction en indiquant les électrons cédés ou gagnés correspondants :

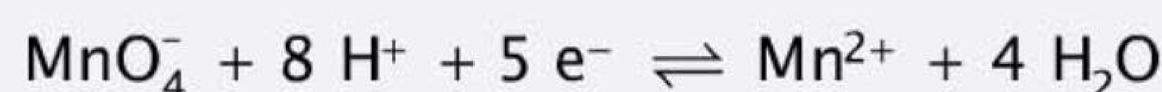


$$S^{2-} \rightleftharpoons S + 2\ e^- \text{ : oxydation}$$



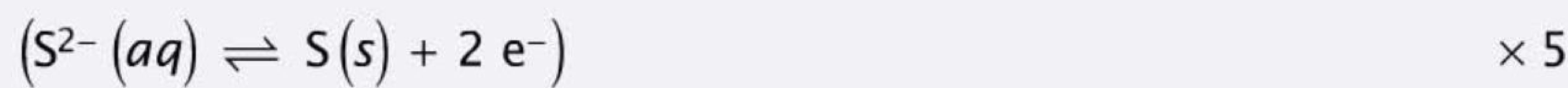
$$MnO_4^- + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} \text{ : réduction}$$

Pour la seconde demi-équation, on équilibre les charges en utilisant H^+ et les atomes d'oxygène et d'hydrogène en utilisant H_2O.



$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

Multiplions les demi-réactions par des nombres entiers appropriés de manière à ce que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons gagnés.

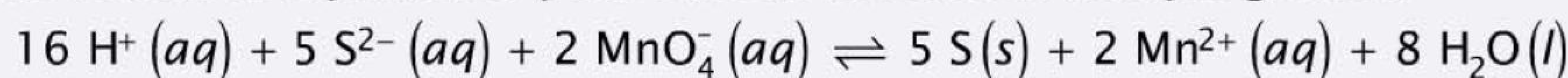


$$\left(S^{2-}(aq) \rightleftharpoons S(s) + 2\ e^-\right) \qquad \times 5$$



$$\left(MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)\right) \qquad \times 2$$

Combinons les réactions équilibrées pour obtenir la réaction ionique globale.



$$16\ H^+(aq) + 5\ S^{2-}(aq) + 2\ MnO_4^-(aq) \rightleftharpoons 5\ S(s) + 2\ Mn^{2+}(aq) + 8\ H_2O(l)$$

Passons à présent à l'équation moléculaire équilibrée : dans l'énoncé, il est indiqué que les produits de départ sont Na_2S, $NaMnO_4$ et H_2SO_4. On doit donc ajouter 8 ions SO_4^{2-} (pour former, avec 16 H^+, 8 molécules H_2SO_4), 10 ions Na^+ (pour former 5 Na_2S) et encore 2 ions Na^+ (pour former 2 $NaMnO_4$) dans le membre de gauche. On ajoutera aussi ces ions dans le membre de droite. Par ailleurs, au niveau des produits, on forme un sel de manganèse(II), en l'occurrence $MnSO_4$. On va donc utiliser 2 ions SO_4^{2-} (pour former 2 $MnSO_4$) dans le membre de droite.

Il reste 6 ions SO_4^{2-} et 12 ions Na^+ (soit 6 molécules de Na_2SO_4) dans le membre de droite. Soit l'équation moléculaire équilibrée :



$$5\ Na_2S(aq) + 2\ NaMnO_4(aq) + 8\ H_2SO_4(aq) \rightarrow 5\ S(s) + 2\ MnSO_4(aq) + 6\ Na_2SO_4(aq) + 8\ H_2O(l)$$

b) Traduisons la réaction proposée sous forme d'équation ionique :



$$Zn + NO_2^- + OH^- \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + NH_3$$



$$EO_{Zn} = 0,\ EO_N = +3, \quad EO_{Zn} = +2, \quad EO_N = -3$$

Écrivons séparément les équations d'oxydation et de réduction en indiquant les électrons gagnés ou cédés correspondants :

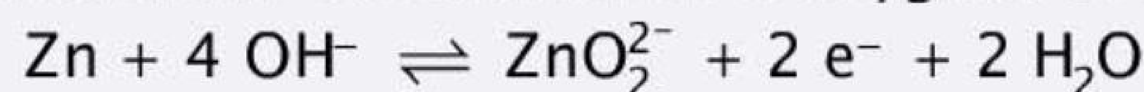


$$Zn \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + 2\ e^- \text{ : oxydation}$$



$$NO_2^- + 6\ e^- \rightleftharpoons NH_3 \text{ : réduction}$$

Équilibrons les charges en utilisant OH^- et les atomes d'oxygène et d'hydrogène en utilisant H_2O.



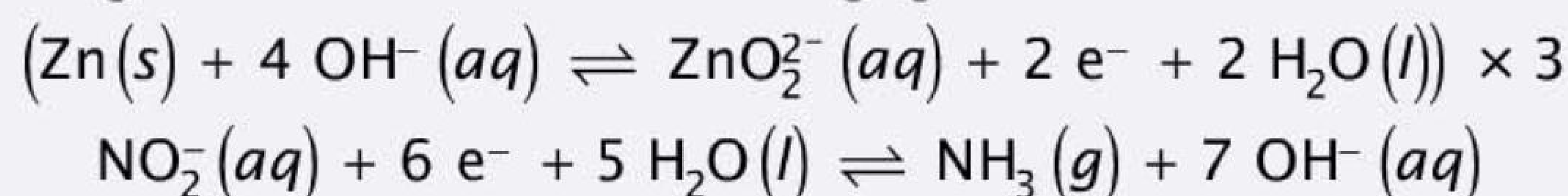
$$Zn + 4\ OH^- \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + 2\ e^- + 2\ H_2O$$



$$NO_2^- + 6\ e^- + 5\ H_2O \rightleftharpoons NH_3 + 7\ OH^-$$

Copyright © 2017 Dunod.

Multiplions les demi-réactions par des nombres entiers appropriés de manière à ce que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons gagnés.



$$\left(Zn(s) + 4\ OH^-(aq) \rightleftharpoons ZnO_2^{2-}(aq) + 2\ e^- + 2\ H_2O(l)\right) \times 3$$
$$NO_2^-(aq) + 6\ e^- + 5\ H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(g) + 7\ OH^-(aq)$$

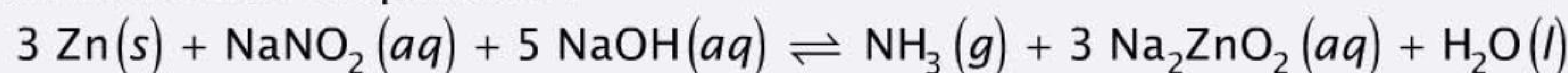
Combinons les réactions équilibrées pour obtenir la réaction ionique globale :



$$3\ Zn(s) + NO_2^-(aq) + 5\ OH^-(aq) \rightleftharpoons NH_3(g) + 3\ ZnO_2^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

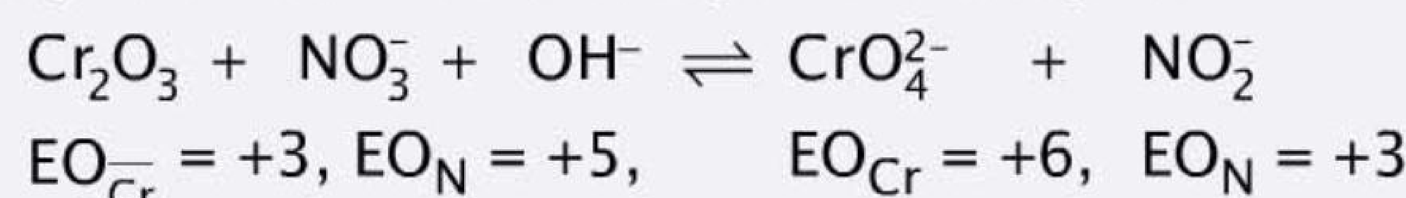
Passons à présent à l'équation moléculaire équilibrée : dans l'énoncé, il est indiqué que les produits de départ sont Zn, $NaNO_2$ et NaOH. On doit donc ajouter un ion Na^+ (pour former $NaNO_2$) et encore 5 ions Na^+ (pour former 5 NaOH) dans le membre de gauche. On les rajoutera aussi dans le membre de droite. Par ailleurs, au niveau des produits, on forme NH_3 et Na_2ZnO_2. On va donc utiliser les 6 ions Na^+ rajoutés pour former 3 Na_2ZnO_2, dans le membre de droite.

Soit l'équation moléculaire équilibrée :



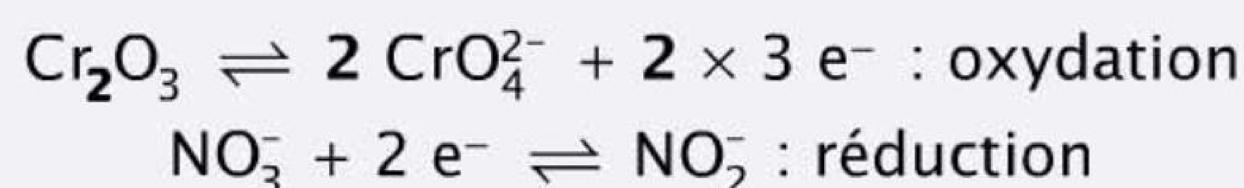
$$3\ Zn(s) + NaNO_2(aq) + 5\ NaOH(aq) \rightleftharpoons NH_3(g) + 3\ Na_2ZnO_2(aq) + H_2O(l)$$

c) Traduisons la réaction proposée sous forme d'équation ionique :



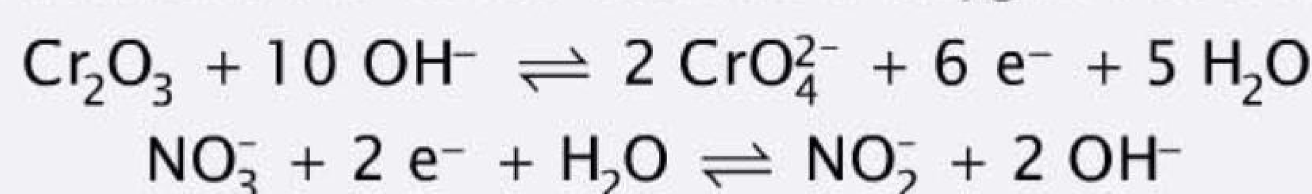
$$Cr_2O_3 + NO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + NO_2^-$$
$$EO_{Cr} = +3,\ EO_N = +5, \qquad EO_{Cr} = +6,\ EO_N = +3$$

Écrivons séparément les équations d'oxydation et de réduction en indiquant les électrons perdus ou gagnés correspondants et en veillant de ne pas oublier d'équilibrer le nombre d'atomes qui changent d'état d'oxydation :



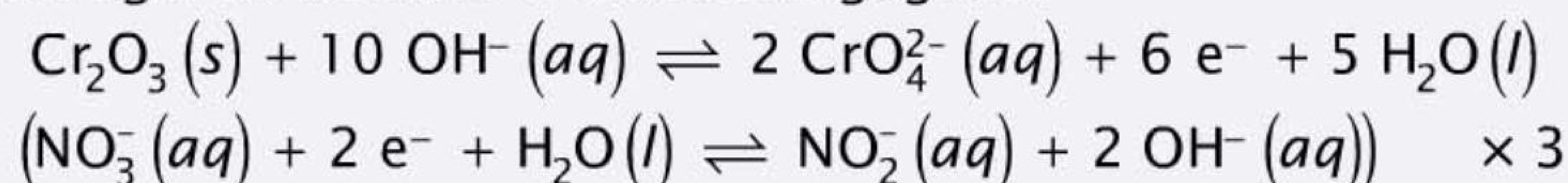
$$Cr_{\mathbf{2}}O_3 \rightleftharpoons \mathbf{2}\ CrO_4^{2-} + \mathbf{2} \times 3\ e^- \text{ : oxydation}$$
$$NO_3^- + 2\ e^- \rightleftharpoons NO_2^- \text{ : réduction}$$

Équilibrons les charges en utilisant OH^- et les atomes d'oxygène et d'hydrogène en utilisant H_2O.



$$Cr_2O_3 + 10\ OH^- \rightleftharpoons 2\ CrO_4^{2-} + 6\ e^- + 5\ H_2O$$
$$NO_3^- + 2\ e^- + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + 2\ OH^-$$

Multiplions les demi-réactions par des nombres entiers appropriés de manière à ce que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons gagnés.



$$Cr_2O_3(s) + 10\ OH^-(aq) \rightleftharpoons 2\ CrO_4^{2-}(aq) + 6\ e^- + 5\ H_2O(l)$$
$$\left(NO_3^-(aq) + 2\ e^- + H_2O(l) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + 2\ OH^-(aq)\right) \times 3$$

Combinons les réactions équilibrées pour obtenir la réaction ionique globale.



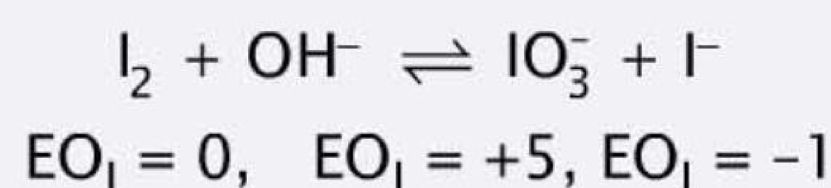
$$Cr_2O_3(s) + 3\ NO_3^-(aq) + 4\ OH^-(aq) \rightleftharpoons 2\ CrO_4^{2-}(aq) + 3\ NO_2^-(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Passons à présent à l'équation moléculaire équilibrée : dans l'énoncé, il est indiqué que les produits de départ sont Cr_2O_3, KNO_3 et KOH. On doit donc ajouter 3 ions K^+ (pour former 3 KNO_3) et encore 4 ions K^+ (pour former 4 KOH) dans le membre de gauche. On les rajoutera aussi dans le membre de droite. Par ailleurs, au niveau des produits, on forme K_2CrO_4 et KNO_2. On va donc utiliser 4 ions K^+ (pour former 2 K_2CrO_4) et encore 3 ions K^+ (pour former 3 KNO_2) dans le membre de droite. Soit l'équation moléculaire équilibrée :



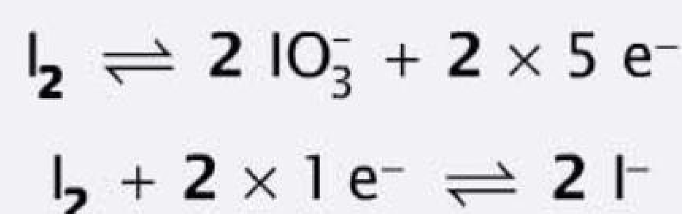
$$Cr_2O_3(s) + 3\ KNO_3(aq) + 4\ KOH(aq) \rightleftharpoons 2\ K_2CrO_4(aq) + 3\ KNO_2(aq) + 2\ H_2O(l)$$

d) Traduisons la réaction proposée sous forme d'équation ionique :



$$I_2 + OH^- \rightleftharpoons IO_3^- + I^-$$
$$EO_I = 0,\quad EO_I = +5,\ EO_I = -1$$

Écrivons séparément les équations d'oxydation et de réduction en indiquant les électrons cédés ou gagnés correspondants et en veillant de ne pas oublier d'équilibrer le nombre d'atomes qui changent d'état d'oxydation :



$$I_{\mathbf{2}} \rightleftharpoons \mathbf{2}\ IO_3^- + \mathbf{2} \times 5\ e^-$$
$$I_{\mathbf{2}} + \mathbf{2} \times 1\ e^- \rightleftharpoons \mathbf{2}\ I^-$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Remarque

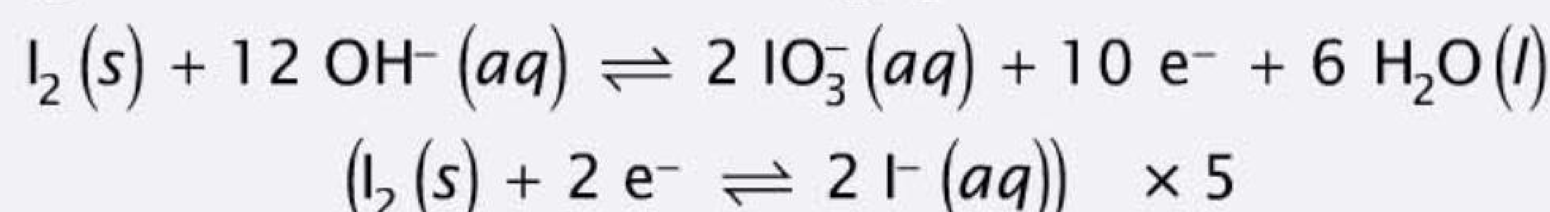
Comme I_2 est impliqué, à la fois, dans une réaction de réduction et dans une réaction d'oxydation, il s'agit d'une réaction de dismutation.

Pour la première demi-équation, équilibrons les charges en utilisant OH^- et les atomes d'oxygène et d'hydrogène en utilisant H_2O.



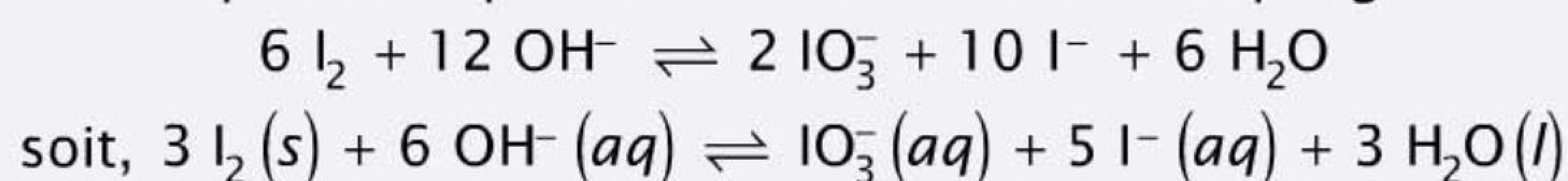
$$I_2 + 12\ OH^- \rightleftharpoons 2\ IO_3^- + 10\ e^- + 6\ H_2O$$

Multiplions les demi-réactions par des nombres entiers appropriés de manière à ce que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons gagnés.



$$I_2(s) + 12\ OH^-(aq) \rightleftharpoons 2\ IO_3^-(aq) + 10\ e^- + 6\ H_2O(l)$$
$$\left(I_2(s) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ I^-(aq)\right) \quad \times 5$$

Combinons les réactions équilibrées pour obtenir la réaction ionique globale.



$$6\ I_2 + 12\ OH^- \rightleftharpoons 2\ IO_3^- + 10\ I^- + 6\ H_2O$$
$$\text{soit, } 3\ I_2(s) + 6\ OH^-(aq) \rightleftharpoons IO_3^-(aq) + 5\ I^-(aq) + 3\ H_2O(l)$$

Passons à présent à l'équation moléculaire équilibrée : dans l'énoncé, il est indiqué que les produits de départ sont I_2 et KOH. On doit donc ajouter 6 ions K^+ (pour former 6 KOH) dans le membre de gauche. On les rajoutera aussi dans le membre de droite. Par ailleurs, au niveau des produits, on forme KIO_3 et KI. On va donc utiliser un ion K^+ (pour former KIO_3) et encore 5 ions K^+ (pour former 5 KI) dans le membre de droite.

Soit l'équation moléculaire équilibrée :



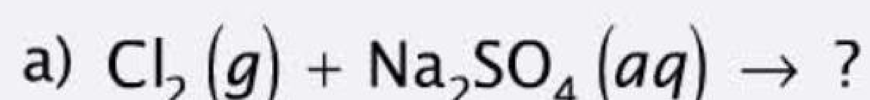
$$3\ I_2(s) + 6\ KOH(aq) \rightleftharpoons KIO_3(aq) + 5\ KI(aq) + 3\ H_2O(l)$$

4. Pour cet exercice, il faut considérer les couples présents et les classer selon leur potentiel de réduction (voir table 5 des tables de constantes).



Conseil méthodologique

Voir QCM 7.



a) $Cl_2(g) + Na_2SO_4(aq) \rightarrow\ ?$

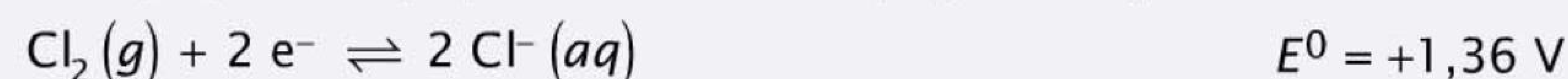
Les couples potentiels en présence sont :



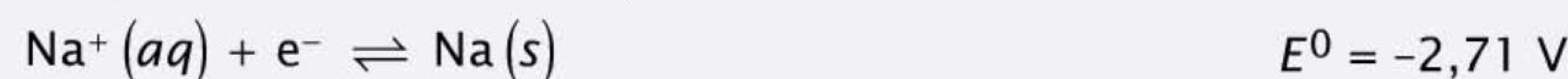
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ SO_4^{2-}(aq)$ $\qquad E^0 = +2{,}05$ V



$SO_4^{2-}(aq) + 4\ H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$ $\qquad E^0 = +0{,}17$ V

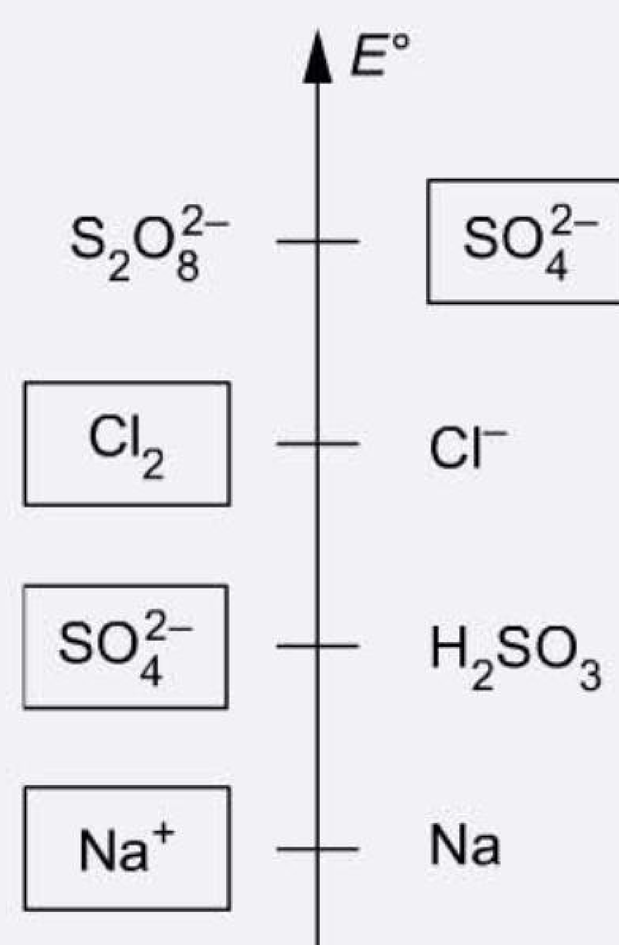


$Cl_2(g) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ Cl^-(aq)$ $\qquad E^0 = +1{,}36$ V



$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$ $\qquad E^0 = -2{,}71$ V

Si on classe ces couples selon leur potentiel de réduction, il est impossible d'appliquer la « règle du γ ».

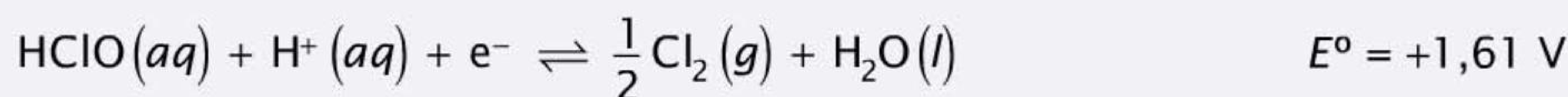


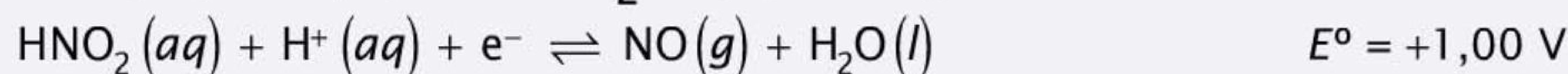
Copyright © 2017 Dunod.

Il n'y aura donc aucune réaction lorsqu'on fait barboter du dichlore gazeux dans une solution aqueuse de sulfate de sodium.

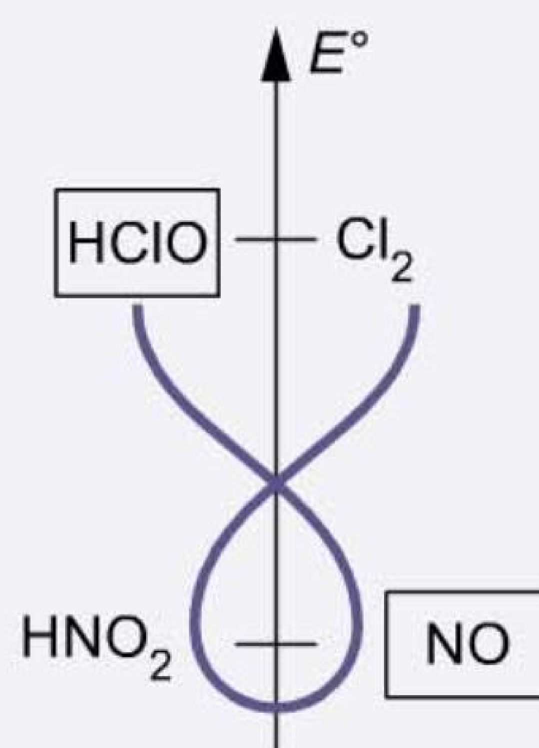

b) $NO(g) + HClO(aq) \rightarrow ?$

Les couples potentiels en présence sont :

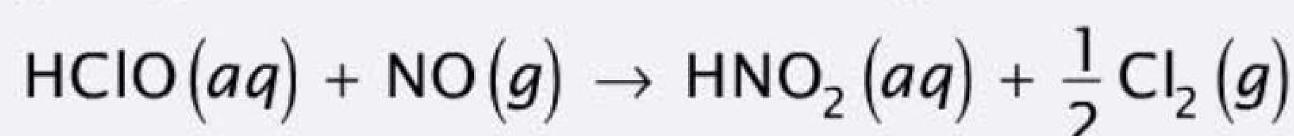

$$HClO(aq) + H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O(l) \qquad E^o = +1{,}61\ V$$

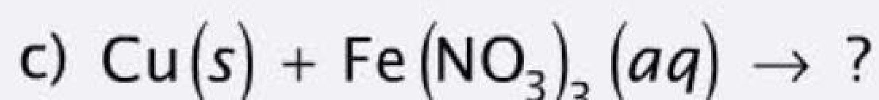

$$HNO_2(aq) + H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O(l) \qquad E^o = +1{,}00\ V$$

Si on classe ces couples selon leur potentiel de réduction, on peut appliquer la « règle du γ ».



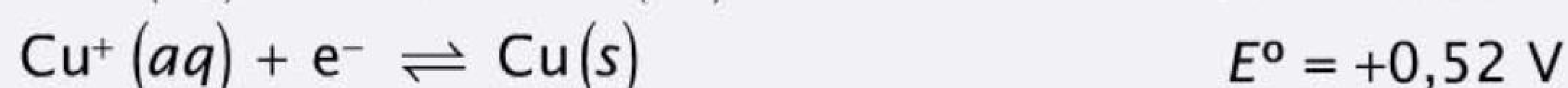
Il y aura donc réaction lorsqu'on fait passer un courant de monoxyde d'azote dans une solution aqueuse d'hypochlorite d'hydrogène. La réaction bilan équilibrée sera :

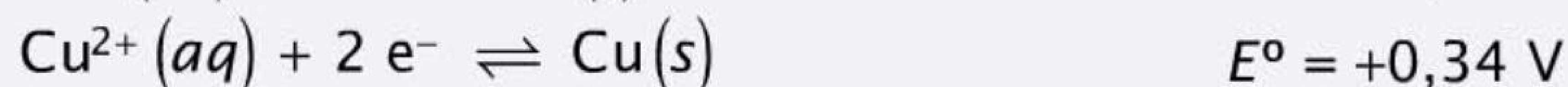

$$HClO(aq) + NO(g) \rightarrow HNO_2(aq) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$$

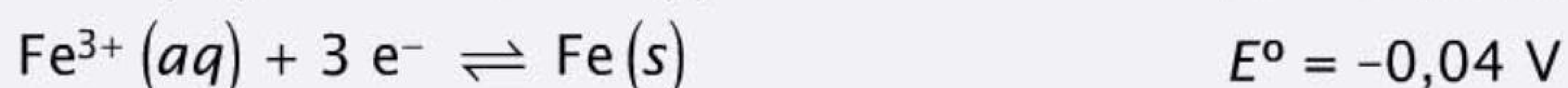

c) $Cu(s) + Fe(NO_3)_3(aq) \rightarrow ?$

Les couples possibles faisant intervenir Cu et Fe^{3+} sont :

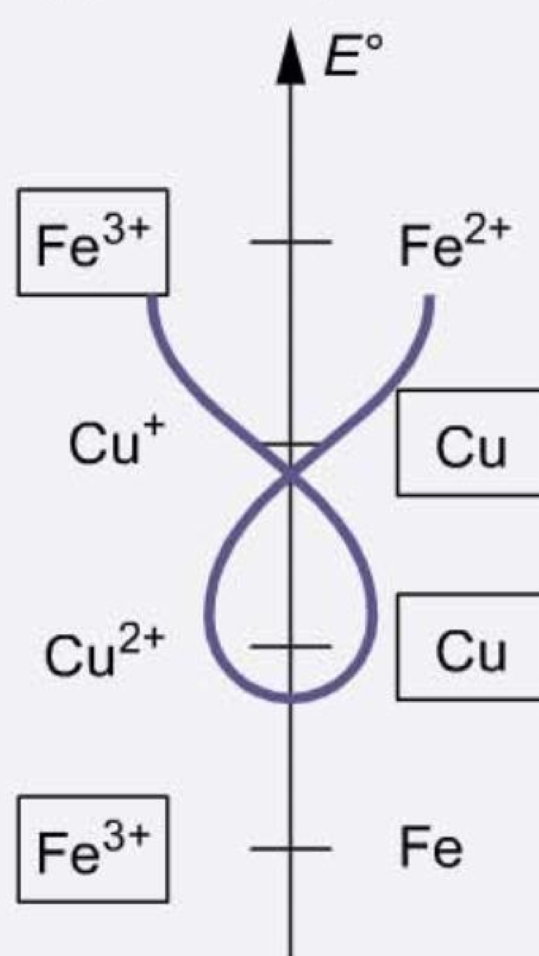

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad E^o = +0{,}77$$


$$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^o = +0{,}52\ V$$


$$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^o = +0{,}34\ V$$


$$Fe^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons Fe(s) \qquad E^o = -0{,}04\ V$$

Si on classe ces couples selon leur potentiel de réduction, on peut tracer 2 γ. On va privilégier le plus grand γ, c'est-à-dire la plus grande différence de potentiel standard entre l'oxydant et le réducteur : dans ce cas-ci, entre le couple $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$ et le couple $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$.



Il y aura donc réaction lorsqu'on plonge une pièce de cuivre dans une solution aqueuse de nitrate de fer(III). La réaction ionique bilan équilibrée, en tenant compte du nombre d'électrons échangés, sera :


$$2\ Fe^{3+}(aq) + Cu(s) \rightleftharpoons 2\ Fe^{2+}(aq) + Cu^{2+}(aq)$$

c'est-à-dire, en termes moléculaires, $2\ Fe(NO_3)_3(aq) + Cu(s) \rightleftharpoons 2\ Fe(NO_3)_3(aq) + Cu(NO_3)_2(aq)$

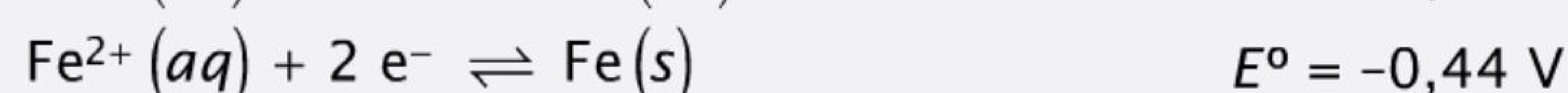

d) $O_3(g) + Fe^{2+}(aq) + H^+(aq) \rightarrow ?$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

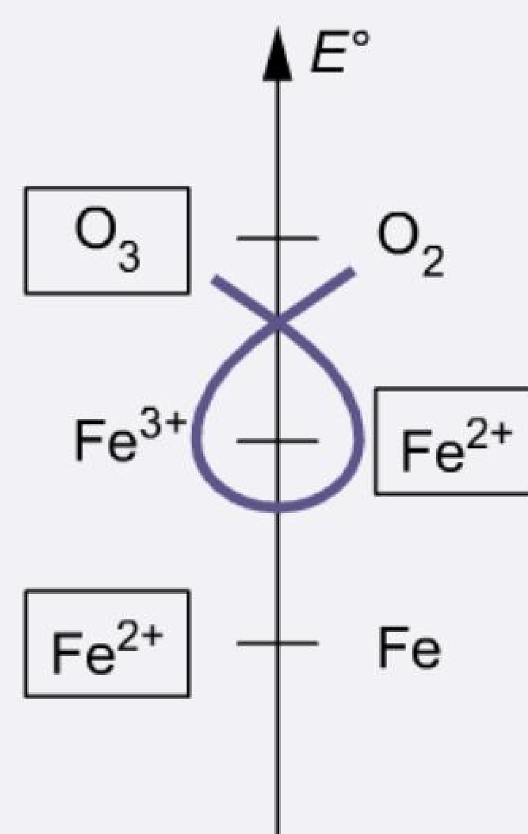
Les couples potentiels en présence sont :


$O_3(g) + 2\,H^+(aq) \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$ $\quad E^o = +2{,}07\ V$


$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$ $\quad E^o = +0{,}77\ V$


$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe(s)$ $\quad E^o = -0{,}44\ V$

Si on classe ces couples selon leur potentiel de réduction, on peut appliquer la « règle du γ » entre le couple $O_3(g)/O_2(g)$ et le couple $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$.

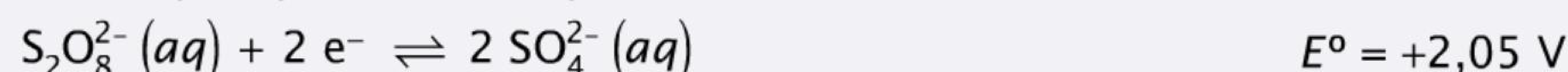


Il y aura donc réaction lorsqu'on fait passer un courant d'ozone gazeux dans une solution aqueuse d'ions fer(II) acidifiée. La réaction bilan équilibrée, en tenant compte du nombre d'électrons échangés, sera :

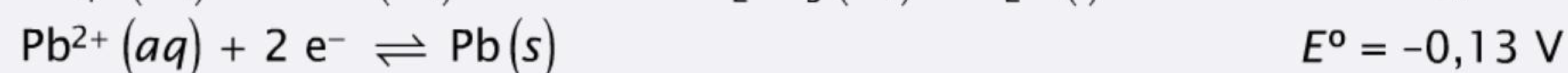

$$O_3(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l) + 2\,Fe^{3+}(aq)$$

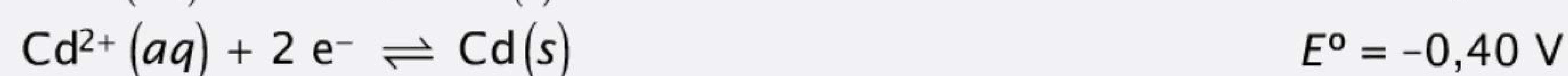

e) $Pb(s) + CdSO_4(aq) \rightarrow$?

Les couples potentiels en présence sont :

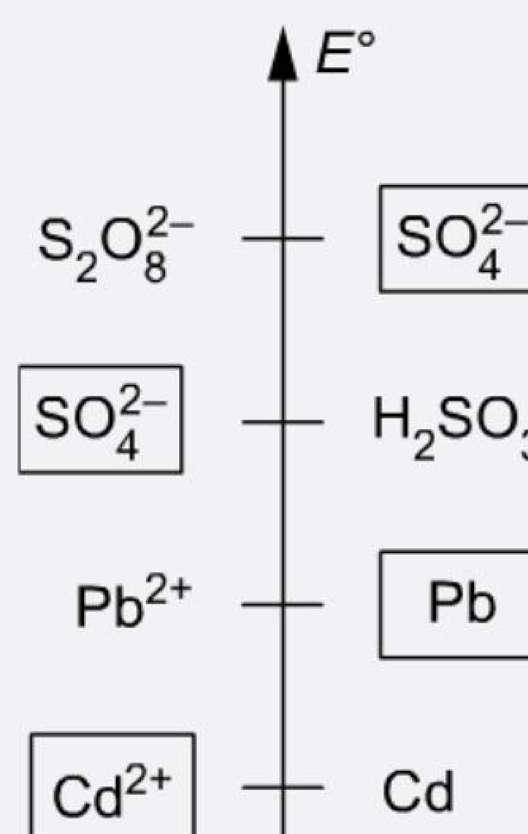

$S_2O_8^{2-}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,SO_4^{2-}(aq)$ $\quad E^o = +2{,}05\ V$


$SO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$ $\quad E^o = +0{,}17\ V$


$Pb^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb(s)$ $\quad E^o = -0{,}13\ V$


$Cd^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Cd(s)$ $\quad E^o = -0{,}40\ V$

Si on classe ces couples selon leur potentiel de réduction, il est impossible d'appliquer la « règle du γ ».



Le plomb métallique ne se retrouvera jamais comme réactif. Il n'y aura donc aucune réaction lorsqu'on plonge un morceau de plomb dans une solution aqueuse de sulfate de cadmium.

5. Tous les métaux divalents plus réducteurs que H_2 pourront réagir avec le chlorure d'hydrogène selon : $M(s) + 2\,HCl(aq) \rightleftharpoons MCl_2(aq) + H_2(g)$

Ces métaux doivent donc avoir un potentiel E^o inférieur à celui du couple $H^+(aq)/H_2(g) \rightarrow E^o < 0{,}0$ V.

C'est-à-dire : Pb, Cd, Zn, Mg, Ca, Ba...

Les métaux moins réducteurs que H_2 ne réagiront pas avec le chlorure d'hydrogène. Ces métaux auront un potentiel E^o supérieur à celui du couple $H^+(aq)/H_2(g) \rightarrow E^o > 0{,}0$ V. Par exemple : Cu, Au, Pt, Hg et Pd.

Copyright © 2017 Dunod.

6. La corrosion peut être définie comme un processus électrochimique d'oxydation graduelle, presque toujours non désiré, d'un métal, lorsqu'il est exposé à un agent oxydant dans l'environnement.

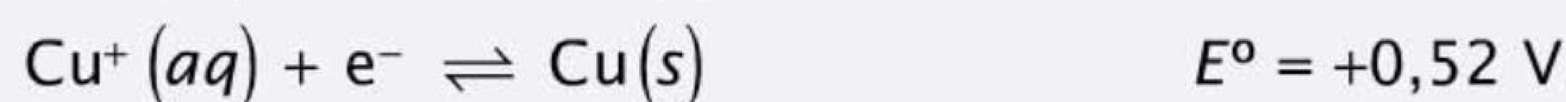
Dans cet exercice, il faut éviter la corrosion d'une pièce de cuivre. Il faut donc éviter l'oxydation du cuivre selon : $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{+}(aq) + e^{-}$ ou $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2\,e^{-}$

Il faut donc trouver un métal plus réducteur que Cu, qui sera oxydé préférentiellement à ce dernier.

Si on classe les couples en présence selon leur potentiel de réduction (voir table 5 des tables de constantes) :



$$Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E° = +0{,}80\ V$$



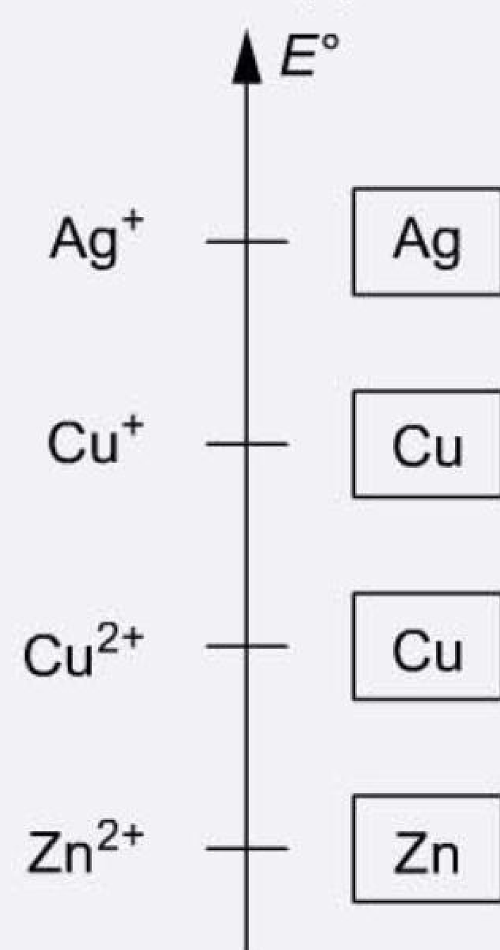
$$Cu^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E° = +0{,}52\ V$$



$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^{-} \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E° = +0{,}34\ V$$



$$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^{-} \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E° = -0{,}76\ V$$



S'il faut choisir entre l'argent et le zinc, pour trouver un métal plus réducteur que Cu(*s*), le couple $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ a un potentiel plus négatif que les couples faisant intervenir Cu(*s*). Zn(*s*) est donc plus réducteur que Cu(*s*). Il sera donc oxydé préférentiellement. C'est donc ce métal qui devra être additionné pour protéger une pièce de cuivre de la corrosion.

7. Il s'agit d'un problème de nombre d'oxydation.

Le nombre d'oxydation de l'atome d'azote dans l'ion nitrite (NO_2^-) est de +3. Il vaut +5 dans l'ion nitrate (NO_3^-).

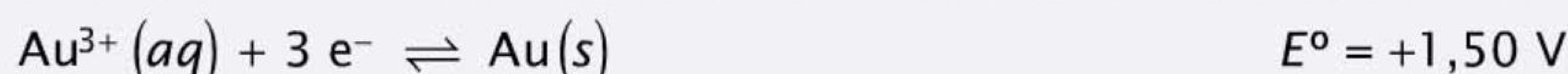
Dans l'ion nitrate, l'atome d'azote est à son état d'oxydation le plus haut (voir fiche 2). Il ne peut donc que diminuer ; l'ion nitrate est un oxydant qui ne peut qu'être réduit. Cet ion ne réagira jamais à l'anode (électrode à laquelle se déroule l'oxydation).

Par contre, dans l'ion nitrite, l'atome d'azote peut voir son état d'oxydation augmenter et passer à +4 ou +5. Une réaction d'oxydation est donc possible pour NO_2^-.

Ainsi, on pourrait avoir les réactions d'oxydation suivantes :

$NO_2^-(aq) \rightleftharpoons NO_2(g) + e^-$ (dans laquelle l'atome d'azote passe d'un état d'oxydation +3 à un état d'oxydation +4) ou $NO_2^-(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightleftharpoons NO_3^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^-$ (dans laquelle l'atome d'azote passe d'un état d'oxydation +3 à un état d'oxydation +5).

8. Le potentiel de réduction des ions or(III) en or métallique est (voir table 5 des tables de constantes) :



$$Au^{3+}(aq) + 3\,e^{-} \rightleftharpoons Au(s) \qquad E° = +1{,}50\ V$$

Celui de $MnO_2(s)$ en ions Mn^{2+} est de :



$$MnO_2(s) + 4\,H^{+}(aq) + 2\,e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad E° = +1{,}23\ V$$

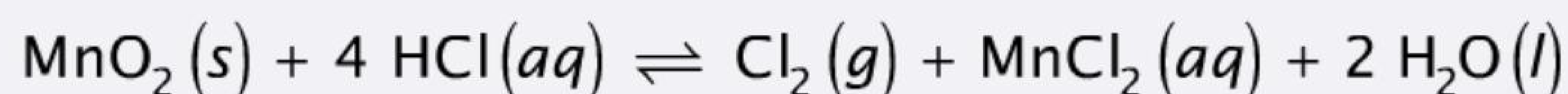
Pour réduire les ions $Au^{3+}(aq)$ en Au(*s*), il est nécessaire d'avoir un couple dont le potentiel rédox est inférieur à +1,50 V. Par ailleurs, tous les couples, dont le potentiel rédox est supérieur à +1,23 V, ne réduiront pas $MnO_2(s)$ en ions $Mn^{2+}(aq)$.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Donc, si on veut réduire les ions $Au^{3+}(aq)$ en $Au(s)$ SANS réduire $MnO_2(s)$, il est nécessaire d'avoir un couple dont le potentiel rédox satisfasse aux deux conditions : être supérieur à +1,23 V et être inférieur à +1,50 V.

Ainsi, par exemple, le couple $Cr_2O_7^{2-}(aq)/Cr^{3+}(aq)$, dont le potentiel rédox est de +1,33 V, sera un couple qui permettra la réduction de $Au^{3+}(aq)$ sans réduire $MnO_2(s)$.

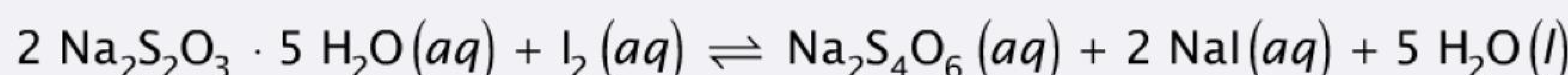
9. Les équations pondérées intervenant dans cet exercice sont :



$$MnO_2(s) + 4\ HCl(aq) \rightleftharpoons Cl_2(g) + MnCl_2(aq) + 2\ H_2O(l)$$



$$Cl_2(g) + 2\ KI(aq) \rightleftharpoons I_2(aq) + 2\ KCl(aq)$$



$$2\ Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O(aq) + I_2(aq) \rightleftharpoons Na_2S_4O_6(aq) + 2\ NaI(aq) + 5\ H_2O(l)$$



Conseil méthodologique

Voir QCM 8.

Pour trouver la concentration molaire en $Na_2S_2O_3$, il faut convertir sa masse en quantité de matière :

$$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{\text{Concentration massique}}{M_{Na_2S_2O_3.5H_2O}} = \frac{24,8\ g \cdot L^{-1}}{248,2\ g \cdot mol^{-1}} = 0,0999\ mol \cdot L^{-1}$$

$$n_{Na_2S_2O_3} = C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} = 0,0999\ mol \cdot L^{-1} \times 18,4 \cdot 10^{-3}\ L = 1,84 \cdot 10^{-3}\ mol$$

Grâce à la stœchiométrie entre le thiosulfate de sodium et le diiode, on trouve la quantité de diiode formée dans la deuxième réaction : $n_{I_2} = \frac{1}{2} n_{Na_2S_2O_3} = 9,20 \cdot 10^{-4}\ mol$

Cette quantité de matière correspond au nombre de moles de diiode dans les 10,0 mL de solution aqueuse. Dans 100,0 mL de solution, il y a donc $9,20 \cdot 10^{-3}$ mol d'I_2.

$$n_{I_2} = n_{Cl_2} = n_{MnO_2} = 0,0092\ mol$$

La masse de MnO_2 dans l'échantillon s'obtient grâce à :

$$m_{MnO_2} = n_{MnO_2} \cdot M_{MnO_2} = 0,0092\ mol \times 86,94\ g \cdot mol^{-1} = 0,800\ g$$

Dès lors, la pureté de l'échantillon de départ est de :

$$\frac{\text{masse de } MnO_2}{\text{masse de l'échantillon}} \cdot 100\ \% = \frac{0,800\ g}{2,00\ g} \times 100\ \% = 40,0\ \%$$

10. Commençons par écrire l'équation équilibrée de la réaction d'oxydo-réduction impliquée dans cette pile.

Par convention, dans le schéma d'une pile, le compartiment anodique est à gauche et le compartiment cathodique à droite. Le couple impliqué dans le compartiment anodique est $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$; le couple impliqué dans le compartiment cathodique est $Ag^{+}(aq)/Ag(s)$.

La réaction qui se déroulera à l'anode est l'oxydation : $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$

La réaction qui se déroulera à la cathode est la réduction : $Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$

L'équation équilibrée (en tenant compte du nombre d'électrons transférés) est donc :



$$Zn(s) + 2\ Ag^+(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2\ Ag(s)$$

On observe une augmentation totale de l'épaisseur de la cathode (c'est-à-dire de l'électrode d'argent) de $5,63 \cdot 10^{-2}$ cm.

La variation de masse associée à cette augmentation de l'épaisseur de la cathode est :

$$\Delta m_{Ag} = 5,63 \cdot 10^{-2}\ cm \times 100\ cm^2 \times 10,50\ g \cdot cm^{-3} = 59,115\ g$$

La quantité de matière associée est :

$$n_{Ag} = \frac{m_{Ag}}{M_{Ag}} = \frac{59,115\ g}{107,87\ g \cdot mol^{-1}} = 0,548\ mol$$

Grâce à la stœchiométrie entre l'argent et le zinc, on trouve la quantité de zinc qui s'est dissoute :

$$n_{Zn} = \frac{1}{2} n_{Ag} = \frac{0,548\ mol}{2} = 0,274\ mol$$

Copyright © 2017 Dunod.

La masse de zinc dissoute est donc :

$$m_{Zn} = n_{Zn} \cdot M_{Zn} = 0{,}274 \text{ mol} \times 65{,}41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 17{,}92 \text{ g}$$

11. Dans une pile de concentration (constituée des mêmes couples rédox à l'anode et à la cathode), la force électromotrice ne dépend que de la différence de concentration entre le compartiment anodique et le compartiment cathodique.

Exemple : $Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$

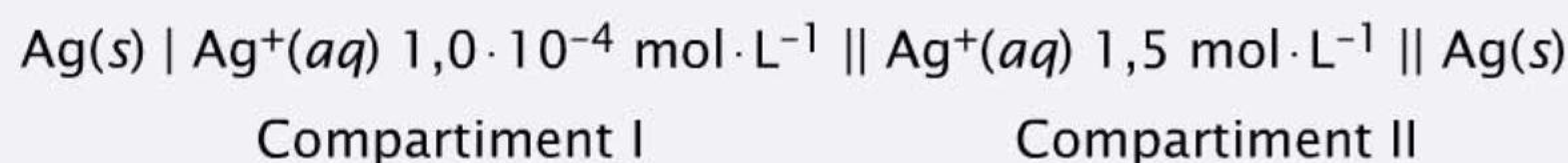
Pour que la pile fonctionne, il faut que les électrons passent de l'anode à la cathode.

À l'anode, se déroulera donc la réaction : $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$

À la cathode, se déroulera la réaction : $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu(s)$

On observera dès lors une augmentation de $[Cu^{2+}]$ à l'anode et une diminution de $[Cu^{2+}]$ à la cathode. Il faut donc que la cathode soit le compartiment le plus concentré (voir fiche 15).

12. Le schéma de la pile de concentration proposée est :



$$Ag(s) \mid Ag^+(aq)\ 1{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \parallel Ag^+(aq)\ 1{,}5 \text{ mol} \cdot L^{-1} \parallel Ag(s)$$

Compartiment I — Compartiment II

En effet, nous avons vu (exercice 2.11) que le compartiment le moins concentré est à l'anode et le compartiment le plus concentré à la cathode.

Comme $[Ag^+]_I < [Ag^+]_{II}$, pour rétablir l'équilibre des concentrations, $[Ag^+]_I$ va augmenter et $[Ag^+]_{II}$ va diminuer selon : $Ag_I(s) \rightleftharpoons Ag_I^+(aq) + e^-$ et $Ag_{II}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag_{II}(s)$

Soit l'équation bilan : $Ag_I(s) + Ag_{II}^+(aq) \rightleftharpoons Ag_I^+(aq) + Ag_{II}(s)$

La force électromotrice de cette pile de concentration est donnée par la relation de Nernst :

$$E_{pile} = E^0_{pile} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Ag^+]_I}{[Ag^+]_{II}}$$

Lorsque la pile est déchargée, cela signifie que $E = 0{,}0$ V. Comme $E^0 = 0{,}0$ V (l'anode et la cathode sont constituées des mêmes couples rédox), il faut que $\ln \frac{[Ag^+]_I}{[Ag^+]_{II}} = 0$. Il faut donc que le rapport des concentrations en ions argent soit égal à 1 $\rightarrow [Ag^+]_I = [Ag^+]_{II}$ ou, comme les deux compartiments ont le même volume (2,0 L) : $n_{Ag_I^+} = n_{Ag_{II}^+}$

Au départ,

$$n_{Ag_I^+} = C_{Ag_I^+} \cdot V_{Ag_I^+} = 1{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 2{,}0 \text{ L} = 2{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{et } n_{Ag_{II}^+} = C_{Ag_{II}^+} \cdot V_{Ag_{II}^+} = 1{,}5 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 2{,}0 \text{ L} = 3{,}0 \text{ mol}$$

Lorsque la pile est déchargée :

$$n_{Ag_I^+} = n_{Ag_{II}^+} = \frac{(2{,}0 \cdot 10^{-4} + 3{,}0) \text{ mol}}{2} = 1{,}5001 \text{ mol}$$

Dans le compartiment II, lorsque la pile est déchargée, la quantité de matière d'$Ag^+(aq)$, qui doit être transformée sera donc : $n_{départ} - n_{déchargée} = 3 \text{ mol} - 1{,}5001 \text{ mol} = 1{,}4999 \text{ mol}$

D'après l'équation $Ag_{II}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag_{II}(s)$, une mole d'ions est transformée à l'aide d'une mole d'électrons. Donc, 1,4999 moles d'ions seront transformées par 1,4999 moles d'électrons.

La relation entre la quantité de courant et le nombre d'électrons est donné par la constante de Faraday qui correspond à la charge (en coulombs) d'une mole d'électrons :

$$F = \frac{96\ 485 \text{ C}}{\text{mol } e^-}$$

Si la charge d'une mole d'électrons correspond à 96 485 C, alors 1,4999 moles d'électrons correspondront à une charge de 144 718 C.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La relation entre la quantité de courant, son intensité et le temps de passage du courant est : $Q = I \cdot t$

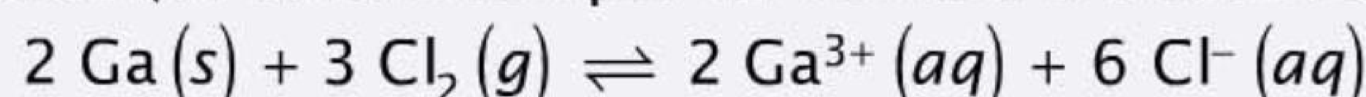
$$\rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{144\ 718\ \text{C}}{10{,}0\ \text{A}} = 14\ 471\ \text{s} = 4\ \text{h}\ 1\ \text{min}\ 11\ \text{s}$$

13. Par convention, dans le schéma d'une pile, le compartiment anodique est à gauche et le compartiment cathodique à droite. Le couple impliqué dans le compartiment anodique est donc $Ga^{3+}(aq)/Ga(s)$; celui impliqué dans le compartiment cathodique $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$.

La réaction qui se déroulera à l'anode est l'oxydation: $Ga(s) \rightleftharpoons Ga^{3+}(aq) + 3\ e^-$

La réaction qui se déroulera à la cathode est la réduction : $Cl_2(g) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ Cl^-(aq)$

L'équation ionique équilibrée (en tenant compte du nombre d'électrons transférés) est donc :



$$2\ Ga(s) + 3\ Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ Ga^{3+}(aq) + 6\ Cl^-(aq)$$

La force électromotrice de la pile décrite peut être trouvée grâce à l'équation de Nernst.

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\left[Ga^{3+}\right]^2 \cdot \left[Cl^-\right]^6}{\left[p_{Cl_2}\right]^3}$$



Conseil méthodologique

Voir QCM 12.

Donc

$$+1{,}938\ \text{V} = E^0_{\text{pile}} - \frac{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}{6\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot (\text{mol e}^-)} \times \ln \frac{(0{,}1)^2 \times (1{,}0)^6}{(1{,}0)^3} \rightarrow E^0_{\text{pile}} = +1{,}918\ \text{V}$$

Or, $E^0_{\text{pile}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = E^0_{Cl_2/Cl^-} - E^0_{Ga^{3+}/Ga}$

$\rightarrow E^0_{Ga^{3+}/Ga} = E^0_{Cl_2/Cl^-} - E^0_{\text{pile}} = 1{,}360\ \text{V} - 1{,}918\ \text{V} = -0{,}558\ \text{V}$

À présent, si la pression en Cl_2 est réduite à 0,1 atm, la force électromotrice de la pile vaudra :

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\left[Ga^{3+}\right]^2 \cdot \left[Cl^-\right]^6}{\left[p_{Cl_2}\right]^3}$$

$$E_{\text{pile}} = 1{,}918\ \text{V} - \frac{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}{6\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1}} \times \ln \frac{(0{,}1)^2 \times (1{,}0)^6}{(0{,}1)^3} = +1{,}908\ \text{V}$$

14. Par convention, dans le schéma d'une pile, le compartiment anodique est à gauche et le compartiment cathodique à droite. Le couple impliqué dans le compartiment anodique est donc $Sn^{4+}(aq)/Sn^{2+}(aq)$; celui impliqué dans le compartiment cathodique $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$.

La réaction qui se déroulera à l'anode est l'oxydation : $Sn^{2+}(aq) \rightleftharpoons Sn^{4+}(aq) + 2\ e^-$

La réaction qui se déroulera à la cathode est la réduction : $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$

L'équation ionique équilibrée (en tenant compte du nombre d'électrons transférés) est donc :



$$Sn^{2+}(aq) + 2\ Fe^{3+}(aq) \rightleftharpoons Sn^{4+}(aq) + 2\ Fe^{2+}(aq)$$

La force électromotrice de la pile décrite peut être trouvée grâce à l'équation de Nernst.

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\left[Fe^{2+}\right]^2 \cdot \left[Sn^{4+}\right]}{\left[Sn^{2+}\right] \cdot \left[Fe^{3+}\right]^2}$$

$$E^0_{\text{pile}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = 0{,}77\ \text{V} - 0{,}15\ \text{V} = +0{,}62\ \text{V}$$

Donc :

$$0{,}611\ \text{V} = 0{,}62\ \text{V} - \frac{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}{2\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1}} \times \ln \frac{(0{,}10)^2 \times \left[Sn^{4+}\right]}{0{,}059 \times (0{,}15)^2}$$

$$\rightarrow \ln \frac{(0{,}1)^2 \times \left[Sn^{4+}\right]}{0{,}059 \times (0{,}15)^2} = 0{,}701 \rightarrow [Sn^{4+}] = 0{,}27\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Copyright © 2017 Dunod.

15. a) Dans la pile de concentration proposée : $\left[Zn^{2+}\right]_A > \left[Zn^{2+}\right]_B$

Dès lors, afin de rétablir l'équilibre des concentrations dans les deux compartiments, $[Zn^{2+}]_A$ va diminuer et $[Zn^{2+}]_B$ va augmenter.

Dès lors, dans le compartiment A se déroulera la réaction : $Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Zn(s)$

C'est une réaction de réduction.

Dans le compartiment B, pour que $[Zn^{2+}]$ augmente, se déroulera la réaction : $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$
C'est une réaction d'oxydation.

La réaction de cette pile un peu particulière sera donc : $Zn^{2+}_A(aq) + Zn_B(s) \rightarrow Zn_A(s) + Zn^{2+}_B(aq)$

b) La force électromotrice de la pile de concentration peut être trouvée grâce à l'équation de Nernst.

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\left[Zn^{2+}\right]_B}{\left[Zn^{2+}\right]_A}$$

C'est-à-dire :

$$E_{\text{pile}} = 0{,}0\ \text{V} - \frac{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}{2\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot \left(\text{mol e}^-\right)^{-1}} \times \ln \frac{0{,}001}{1{,}00} = +0{,}089\ \text{V}$$

c) Lorsqu'on ajoute de l'eau dans le compartiment A, on dilue celui-ci. Donc $[Zn^{2+}]_A$ va varier et la force électromotrice de la pile ne sera plus de +0,089 V.

La quantité initiale d'ions Zn^{2+} dans le compartiment A est de :

$$n_{Zn^{2+}_A} = C_{Zn^{2+}_A} \cdot V_{Zn^{2+}_A} = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0{,}5\ \text{L} = 0{,}5\ \text{mol}$$

Cette quantité de matière est désormais dans un volume total de (0,5 + 0,1) = 0,6 L.

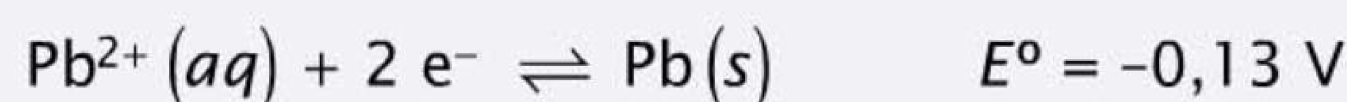
Donc $[Zn^{2+}]_A = \dfrac{0{,}5\ \text{mol}}{0{,}6\ \text{L}} = 0{,}833\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

En utilisant cette nouvelle concentration dans l'équation de Nernst, il vient :

$$E_{\text{pile}} = 0{,}0\ \text{V} - \frac{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}{2\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot \left(\text{mol e}^-\right)^{-1}} \times \ln \frac{0{,}001}{0{,}833} = +0{,}086\ \text{V}$$

La différence de potentiel de la pile a donc diminué.

16. Dans un premier temps, classons les couples en présence selon leur potentiel de réduction (voir table 5 des tables de constantes).



$$Pb^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Pb(s) \qquad E° = -0{,}13\ \text{V}$$



$$Mn^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Mn(s) \qquad E° = -1{,}18\ \text{V}$$

Si on classe ces couples selon leur potentiel de réduction, l'équation ionique globale équilibrée, en veillant à ce que le nombre d'électrons cédés par oxydation soit égal au nombre d'électrons captés lors de la réduction est donc : $Pb^{2+}(aq) + Mn(s) \rightleftharpoons Pb(s) + Mn^{2+}(aq)$.

La force électromotrice de la pile décrite peut être trouvée grâce à l'équation de Nernst :

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{pile}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\left[Mn^{2+}\right]}{\left[Pb^{2+}\right]}$$

$$E^0_{\text{pile}} = \left(E^0_{\text{réduction}} - E^0_{\text{oxydation}}\right) = \left(E^0_{Pb^{2+}/Pb} - E^0_{Mn^{2+}/Mn}\right) = -0{,}13\ \text{V} - \left(-1{,}18\ \text{V}\right) = +1{,}05\ \text{V}$$

Donc

$$0{,}972\ \text{V} = 1{,}05\ \text{V} - \frac{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}{2\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot \left(\text{mol e}^-\right)^{-1}} \times \ln \frac{1{,}3}{\left[Pb^{2+}\right]} \rightarrow \ln \frac{1{,}3}{\left[Pb^{2+}\right]} = 6{,}072$$

$\rightarrow [Pb^{2+}] = 3{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

17. Si on fait passer un courant de 23,0 ampères durant 30 minutes, la quantité de courant est :

$$Q = I \cdot t = 23{,}0\ \text{A} \times 30\ \text{min} \times 60\ \text{s} \cdot \text{min}^{-1} = 41\ 400\ \text{C}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La relation entre la quantité de courant et le nombre d'électrons est donnée par la constante de Faraday qui correspond à la charge (en coulombs) d'une mole d'électrons :

$$F = \frac{96\ 485\ \text{C}}{\text{mol e}^-}$$

Si 96 485 C correspond à la charge d'une mole d'électrons, alors 41 400 C correspond à la charge de 0,429 mole d'électrons.

D'après la stœchiométrie de la réaction d'électrolyse $Al^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons Al(s)$, 3 moles d'électrons sont nécessaires pour obtenir une mole d'aluminium. Donc, 0,429 mole d'électrons fournira 0,143 mole d'Al.

C'est-à-dire, en termes de masse :

$$m_{Al} = n_{Al} \cdot M_{Al} = 0{,}143\ \text{mol} \times 26{,}98\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3{,}86\ \text{g}$$

18. Dans la première cellule électrolytique, contenant un sel de nickel, on observe un dépôt de nickel métallique. La réaction qui se déroule est donc : $Ni^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Ni(s)$

La quantité de matière en nickel métallique est donnée par :

$$n_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} = \frac{0{,}320\ \text{g}}{58{,}69\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5{,}45 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, une mole de nickel est formée grâce à 2 moles d'électrons.

$$n_{Ni} = \frac{1}{2} \cdot n_{e^-} \rightarrow n_{e^-} = 2 \times 5{,}45 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} = 0{,}0109\ \text{mol}$$

Dans la deuxième cellule électrolytique, contenant un sel de fer(III), on observe un dépôt de fer métallique. La réaction qui se déroule est donc : $Fe^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons Fe(s)$

D'après la stœchiométrie de la réaction, 3 moles d'électrons permettent de former une mole de fer.

$$n_{Fe} = \frac{1}{3} \cdot n_{e^-} = \frac{0{,}0109\ \text{mol}}{3} = 3{,}63 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

Avec 0,0109 mole d'électrons, on formera donc $3{,}63 \cdot 10^{-3}$ mole de fer métallique.

$$m_{Fe} = n_{Fe} \cdot M_{Fe} = 3{,}63 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \times 55{,}84\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}203\ \text{g}$$

Enfin, dans la dernière cellule électrolytique, on observe un dégagement de dihydrogène gazeux. La réaction qui se déroule est donc : $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

D'après la stœchiométrie de la réaction, 2 moles d'électrons permettent de former une mole de dihydrogène.

$$n_{H_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{e^-} = \frac{0{,}0109\ \text{mol}}{2} = 5{,}45 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

Avec 0,0109 mole d'électrons, on formera donc $5{,}45 \cdot 10^{-3}$ mole de dihydrogène gazeux.

Dans les conditions T.P.N., 1 mole de gaz occupe un volume de 22,41 L :

$$\rightarrow V_{H_2} = n_{H_2} \times 22{,}41\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} = 5{,}45 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \times 22{,}41\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}122\ \text{L}$$

19. a) Si on fait passer un courant de 5,0 ampères durant 1,5 heure, la quantité de courant est :

$$Q = I \cdot t = 5{,}0\ \text{A} \times 1{,}5\ \text{h} \times 3\ 600\ \text{s} \cdot \text{h}^{-1} = 27\ 000\ \text{C}$$

 **Conseil méthodologique**

Voir QCM 21.

La relation entre la quantité de courant et le nombre d'électrons est donnée par la constante de Faraday qui correspond à la charge (en coulombs) d'une mole d'électrons :

$$F = \frac{96\ 485\ \text{C}}{\text{mol e}^-}$$

Si 96 485 C correspond à la charge d'une mole d'électrons, alors 27 000 C correspond à la charge de 0,279 mole d'électrons.

Copyright © 2017 Dunod.

D'après la stœchiométrie de la réaction d'électrolyse $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu(s)$, 2 moles d'électrons sont nécessaires pour obtenir une mole de Cu(*s*). Donc 0,279 mole d'électrons fournira 0,140 mole de cuivre.

C'est-à-dire, en termes de masse :

$$m_{Cu} = n_{Cu} \cdot M_{Cu} = 0{,}140\ \text{mol} \times 63{,}55\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8{,}90\ \text{g}$$

b) Lors de l'électrolyse de la solution aqueuse de sulfate de cuivre(II), on réduit les ions $Cu^{2+}(aq)$ en cuivre métallique. Il faut donc oxyder l'eau selon : $2\ H_2O(l) \rightleftharpoons O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^-$ (voir table 5 des tables de constantes).

D'après la stœchiométrie de cette réaction, 4 moles d'électrons sont libérées pour dégager une mole de dioxygène gazeux. Donc 0,279 mole d'électrons permettra le dégagement de 0,0698 mole de dioxygène.

Pour trouver le volume de dioxygène dégagé, utilisons l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0{,}0698\ \text{mol} \times 0{,}082\ \text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}{\dfrac{750\ \text{mmHg}}{760\ \text{atm} \cdot \text{mmHg}^{-1}}} = 1{,}73\ \text{L}$$

20. Si on fait passer un courant de 5,0 ampères durant 10 minutes, la quantité de courant est :

$$Q = I \cdot t = 5{,}0\ \text{A} \times 10\ \text{min} \times 60\ \text{s} \cdot \text{min}^{-1} = 3\ 000\ \text{C}$$

La relation entre la quantité de courant et le nombre d'électrons est donnée par la constante de Faraday qui correspond à la charge (en coulombs) d'une mole d'électrons :

$$F = \frac{96\ 485\ \text{C}}{\text{mol e}^-}$$

Si 96 485 C correspond à la charge d'une mole d'électrons, alors 3 000 C correspond à la charge de 0,0311 mole d'électrons.

D'après la stœchiométrie de la réaction d'électrolyse $M^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons M(s)$, 3 moles d'électrons sont nécessaires pour obtenir une mole du métal M(*s*). Donc 0,0311 mole d'électrons fournira 0,01036 mole de M(*s*).

Or, on sait qu'il se dépose 2,04 g du métal à la cathode.

Comme la relation entre la masse et la quantité de matière du métal est : $m_M = n_M \cdot M_M$, il vient :

$$M_M = \frac{m_M}{n_M} = \frac{2{,}04\ \text{g}}{0{,}0104\ \text{mol}} = 196{,}91\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le métal M est donc très probablement de l'or ($M_{Au} = 196{,}97\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

21. La variation d'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction est donnée par :

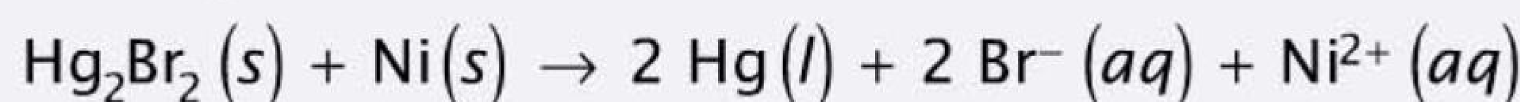
$$\Delta G_r^0 = -n \cdot F \cdot E_{pile}^0$$

Dans notre cas,

$$\Delta G_r^0 = -72{,}3 \cdot 10^3\ \text{J} = -n \cdot F \cdot E_{pile}^0 = -2\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1} \times E_{pile}^0$$

$$\rightarrow E_{pile}^0 = +0{,}375\ \text{V}$$

La force électromotrice d'une pile basée sur la réaction :



$$Hg_2Br_2(s) + Ni(s) \rightarrow 2\ Hg(l) + 2\ Br^-(aq) + Ni^{2+}(aq)$$

s'obtient grâce à l'équation de Nernst :

$$E_{pile} = E_{pile}^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left([Br^-]^2 \cdot [Ni^{2+}]\right)$$

c'est-à-dire :

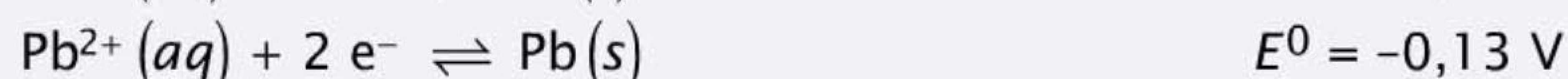
$$E_{pile} = 0{,}375\ \text{V} - \frac{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}{2\ \text{mol e}^- \times 96\ 485\ \text{C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1}} \times \ln\left((0{,}90)^2 \times 0{,}45\right) = +0{,}388\ \text{V}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

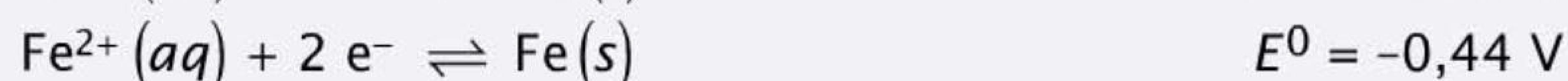
22. Les couples faisant intervenir le Fe(*s*) et des ions $Pb^{2+}(aq)$ sont (voir table 5 des tables de constantes) :



$$Fe^{3+}(aq) + 3\,e^- \rightleftharpoons Fe(s) \qquad E^0 = -0{,}04\ V$$

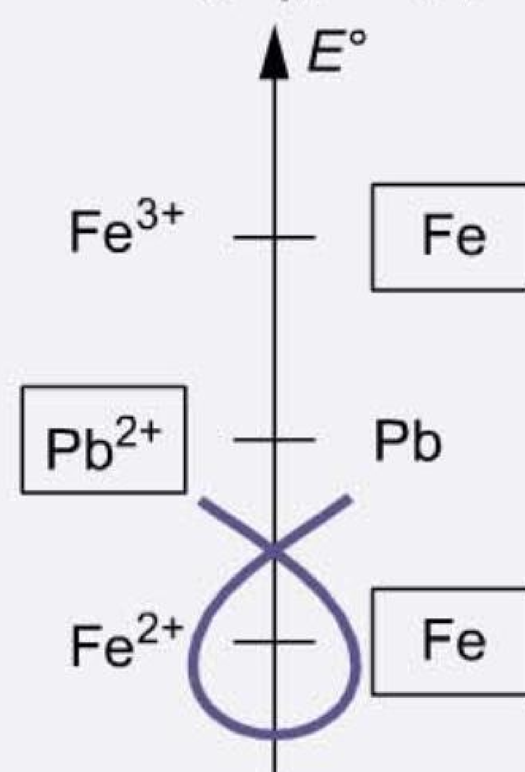


$$Pb^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb(s) \qquad E^0 = -0{,}13\ V$$



$$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe(s) \qquad E^0 = -0{,}44\ V$$

Si on classe ces couples selon leur potentiel de réduction, on ne peut appliquer la « règle du γ » qu'entre les couples $Pb^{2+}(aq)/Pb(s)$ et $Fe^{2+}(aq)/Fe(s)$.



L'équation ionique globale équilibrée, en veillant à ce que le nombre d'électrons cédés par oxydation soit égal au nombre d'électrons captés lors de la réduction est donc :



$$Pb^{2+}(aq) + Fe(s) \rightleftharpoons Pb(s) + Fe^{2+}(aq)$$

La constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction est donnée par : $K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right)$

avec $\Delta G_r^0 = -\,n \cdot F \cdot E_{pile}^0$

Donc

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{n \cdot F \cdot E_{pile}^0}{R \cdot T}\right)$$

C'est-à-dire, dans notre cas, comme

$$E_{pile}^0 = \left(E_{réduction}^0 - E_{oxydation}^0\right) = \left(E_{Pb^{2+}/Pb}^0 - E_{Fe^{2+}/Fe}^0\right) = -0{,}13\ V - \left(-0{,}44\ V\right) = +0{,}31\ V$$

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{n \cdot F \cdot E_{pile}^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{2\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C \cdot \left(mol\ e^-\right)^{-1} \times 0{,}31\ V}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}\right) = 3{,}06 \cdot 10^{10}$$

Remarque

Une autre façon de connaître la variation d'enthalpie libre standard (ΔG_r^0) est de procéder de la manière suivante[1].

Pour l'équation , la variation d'enthalpie libre standard est donnée par

$$\Delta G_r^0 = \sum \nu \cdot \Delta G_{formation}^0\ (Produits) - \sum \nu \cdot \Delta G_{formation}^0\ (Réactifs)$$

Avec :

$$\Delta G_{formation}^0\left(Fe^{2+}(aq)\right) = -78{,}90\ kJ \cdot mol^{-1},\ \Delta G_{formation}^0\left(Pb\,(s)\right) = 0\ kJ \cdot mol^{-1},$$

$$\Delta G_{formation}^0\left(Pb^{2+}(aq)\right) = -24{,}43\ kJ \cdot mol^{-1}\ \text{et}\ \Delta G_{formation}^0\left(Fe\,(s)\right) = 0\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Donc

$$\Delta G_r^0 = 1 \times \Delta G_{formation}^0\left(Pb(s)\right) + 1 \times \Delta G_{formation}^0\left(Fe^{2+}(aq)\right) - 1 \times \Delta G_{formation}^0\left(Pb^{2+}(aq)\right) - 1 \times \Delta G_{formation}^0\left(Fe(s)\right)$$

$$\Delta G_r^0 = 1\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1} + 1\ mol \times \left(-78{,}90\ kJ \cdot mol^{-1}\right) - 1\ mol \times \left(-24{,}43\ kJ \cdot mol^{-1}\right) - 1\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta G_r^0 = -54{,}47\ kJ$$

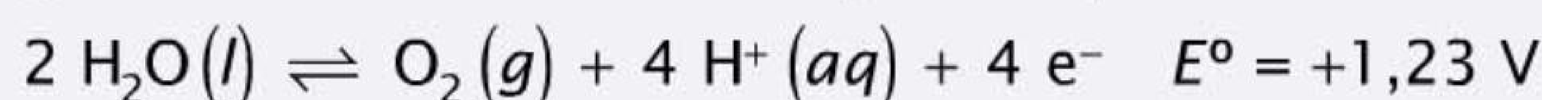
$$\rightarrow K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-\left(-54{,}47 \cdot 10^3\ J\right)}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}\right) = 3{,}49 \cdot 10^9$$

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.

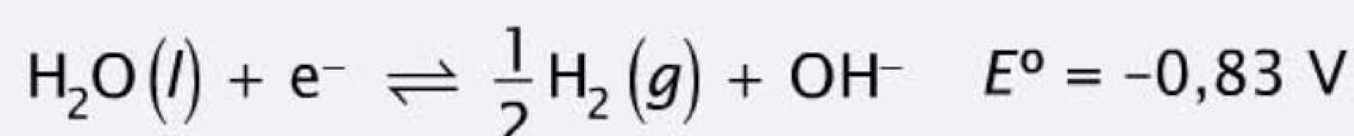
23. L'équation (non équilibrée) de l'électrolyse de l'eau est : $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + O_2(g)$

Dans cette réaction, l'élément oxygène passe d'un état d'oxydation –2 (dans H_2O) à un état d'oxydation nul (dans O_2). Il s'agit donc d'une réaction d'oxydation (voir table 5 des tables de constantes) :



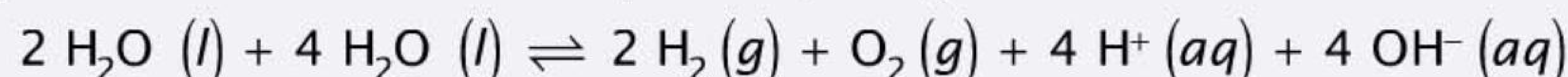
$$2\ H_2O(l) \rightleftharpoons O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \quad E^o = +1{,}23\ V$$

Lors de l'électrolyse, l'élément hydrogène passe d'un état d'oxydation +1 (dans H_2O) à un état d'oxydation nul (dans H_2). Il s'agit donc d'une réaction de réduction (voir table 5 des tables de constantes) :



$$H_2O(l) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g) + OH^- \quad E^o = -0{,}83\ V$$

Si on combine ces deux demi-équations, en tenant compte du nombre d'électrons échangés (c'est-à-dire en multipliant la deuxième demi-équation par 4), on obtient :



$$2\ H_2O\ (l) + 4\ H_2O\ (l) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ OH^-(aq)$$

ou, après simplification, $2\ H_2O\ (l) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + O_2(g)$

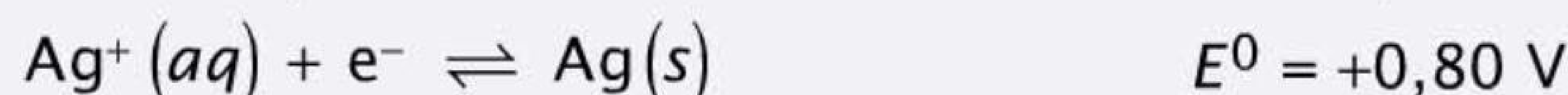
$$E^0_{pile} = \left(E^0_{réduction} - E^0_{oxydation}\right) = \left(E^0_{H_2O/H_2} - E^0_{O_2/H_2O}\right) = -0{,}83\ V - 1{,}23\ V = -2{,}06\ V$$

Dès lors, la variation d'enthalpie libre standard de cette réaction à 25 °C vaut :

$$\Delta G^0_r = -n \cdot F \cdot E^0_{pile} = -4\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C \cdot \left(mol\ e^-\right)^{-1} \times \left(-2{,}06\ V\right) = +795\ 036\ J$$

C'est-à-dire $\Delta G^0_r \sim +795{,}04\ kJ \rightarrow \Delta G^0_r > 0\ kJ$: la réaction d'électrolyse de l'eau n'est donc pas spontanée.

24. a) Les couples en présence sont (voir table 5 des tables de constantes) :

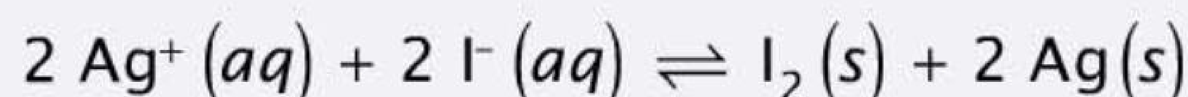


$$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0 = +0{,}80\ V$$



$$I_2(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ I^-(aq) \qquad E^0 = +0{,}54\ V$$

Le couple possédant le potentiel le plus petit contient le réducteur. La réaction bilan équilibrée, en tenant compte du nombre d'électrons échangés, sera :



$$2\ Ag^+(aq) + 2\ I^-(aq) \rightleftharpoons I_2(s) + 2\ Ag(s)$$

Dans cette réaction, les ions $Ag^+(aq)$ sont réduits en $Ag(s)$ et les ions I^- (aq) sont oxydés en $I_2(s)$.

b) Par convention, dans le schéma d'une pile, le compartiment anodique (dans lequel se déroule l'oxydation) est à gauche et le compartiment cathodique (dans lequel se déroule la réduction) à droite. Dès lors, le couple impliqué à l'anode est $I_2(s)/I^-(aq)$ et le couple impliqué à la cathode est $Ag^+(aq)/Ag(s)$.

Si, à la cathode, l'électrode est constituée d'un fil d'argent métallique, il n'est par contre pas possible d'obtenir, en pratique au laboratoire, une électrode en iode à l'anode. Il faut donc faire appel à un fil de platine, inerte (électrode auxiliaire).

Le schéma de la pile peut donc s'écrire : $Pt(s)\ |\ I_2(s)\ |\ KI(aq)\ ||\ AgClO_4(aq)\ |\ Ag(s)$

Rappel : Un trait vertical simple | indique les limites des différentes phases et sépare également une électrode et une solution aqueuse. Deux traits verticaux || sont utilisés pour le pont salin.

c) La force électromotrice standard de la pile décrite peut être trouvée grâce à :

$$E^0_{pile} = E^0_{cathode} - E^0_{anode} = E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{I_2/I^-} = 0{,}80\ V - 0{,}54\ V = +0{,}26\ V$$

d) La variation d'enthalpie libre standard de cette réaction d'oxydo-réduction à 25 °C est donnée par : $\Delta G^0_r = -n \cdot F \cdot E^0_{pile} = -2\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C \cdot \left(mol\ e^-\right)^{-1} \times 0{,}26\ V = -50\ 172\ J$

$$\Delta G^0_r \sim -50{,}2\ kJ$$

e) La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0_r}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-\left(-50\ 172\ J\right)}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}\right) = 6{,}17 \cdot 10^8$$

Fiches

QCM

Vrai ou faux ?

Exercices

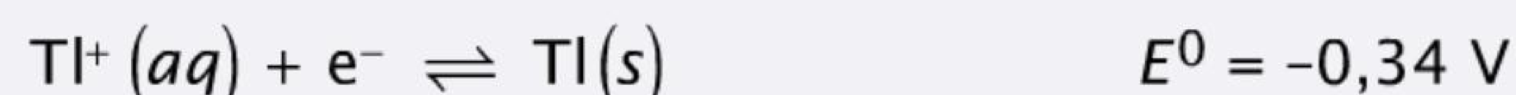
2. Les équilibres ioniques : réactions d'oxydo-réduction

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

25. a) Les couples en présence sont :



$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad E^0 = +0,77\ V$$



$$Tl^{+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Tl(s) \qquad E^0 = -0,34\ V$$

Si on classe ces couples selon leur potentiel de réduction (voir table 5 des tables de constantes), on peut appliquer la « règle du γ ».

L'équation bilan équilibrée de la réaction qui actionne la pile, en tenant compte du nombre d'électrons échangés, sera : $Fe^{3+}(aq) + Tl(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + Tl^{+}(aq)$

Dans cette réaction, les ions $Fe^{3+}(aq)$ sont réduits en ions $Fe^{2+}(aq)$ et le tellure métallique est oxydé en ions $Tl^{+}(aq)$.

L'anode étant l'électrode, où se déroule l'oxydation, la réaction sera donc : $Tl(s) \rightleftharpoons Tl^{+}(aq) + e^-$

La cathode étant l'électrode, où se déroule la réduction, la réaction sera donc : $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$

b) Par convention, dans le schéma d'une pile, le compartiment anodique (dans lequel se déroule l'oxydation) est à gauche et le compartiment cathodique (dans lequel se déroule la réduction) à droite. Dès lors, le couple impliqué à l'anode est $Tl^{+}(aq)/Tl(s)$ et le couple impliqué à la cathode est $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$.

Le schéma de la pile sera donc :



$$Tl(s)\ |\ Tl^{+}(aq)\ 0,1\ mol\cdot L^{-1}\ ||\ Fe^{3+}(aq)\ 0,1\ mol\cdot L^{-1},\ Fe^{2+}(aq)\ 0,1\ mol\cdot L^{-1}\ |\ Pt(s)$$

c) La force électromotrice de la pile décrite peut être trouvée grâce à l'équation de Nernst. L'équation étant $Fe^{3+}(aq) + Tl(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + Tl^{+}(aq)$, il vient :

$$E_{pile} = E^0_{pile} - \frac{R\cdot T}{n\cdot F}\cdot \ln\frac{[Fe^{2+}]\cdot[Tl^{+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E^0_{pile} = \left(E^0_{cathode} - E^0_{anode}\right) = 0,77\ V - (-0,34\ V) = +1,11\ V$$

Donc

$$E_{pile} = 1,11\ V - \frac{8,314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 298,15\ K}{1\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C\cdot (mol\ e^-)^{-1}} \times \ln\frac{0,1\times 0,1}{0,1} = +1,17\ V$$

d) La constante d'quilibre d'une réaction d'oxydo-réduction est donnée par : $K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0_r}{R\cdot T}\right)$ avec $\Delta G^0_r = -n\cdot F\cdot E^0_{pile}$

Donc

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{n\cdot F\cdot E^0_{pile}}{R\cdot T}\right) = \exp\left(\frac{1\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C\cdot (mol\ e^-)^{-1}\times 1,11\ V}{8,314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 298,15\ K}\right) = 5,80\cdot 10^{18}$$

e) Si on diminue $[Tl^{+}]$, la force électromotrice de la pile va augmenter, car le logarithme népérien diminue. Le terme $-\frac{R\cdot T}{n\cdot F}\cdot \ln Q$ diminue également. Le potentiel de la pile va donc augmenter.

Imaginons en effet que $[Tl^{+}]$ passe de $0,1\ mol\cdot L^{-1}$ à $0,05\ mol\cdot L^{-1}$:

$$E_{pile} = E^0_{pile} - \frac{R\cdot T}{n\cdot F}\cdot \ln\frac{[Fe^{2+}]\cdot[Tl^{+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{pile} = 1,11\ V - \frac{8,314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 298,15\ K}{1\ mol\ e^- \times 96\ 485\ C\cdot (mol\ e^-)^{-1}} \times \ln\frac{0,1\times 0,05}{0,1} = +1,19\ V$$

f) Il n'est pas envisageable de remplacer l'électrode de thallium par une électrode de platine car, pour que la pile fonctionne, il faut les *deux* partenaires du couple $Tl^{+}(aq)/Tl(s)$. $Tl(s)$ fait partie des réactifs : il cède des électrons qui migrent à la cathode où les ions $Fe^{3+}(aq)$ seront réduits. Sans $Tl(s)$, la réaction n'aurait pas lieu.

Copyright © 2017 Dunod.

Copyright © 2017 Dunod.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

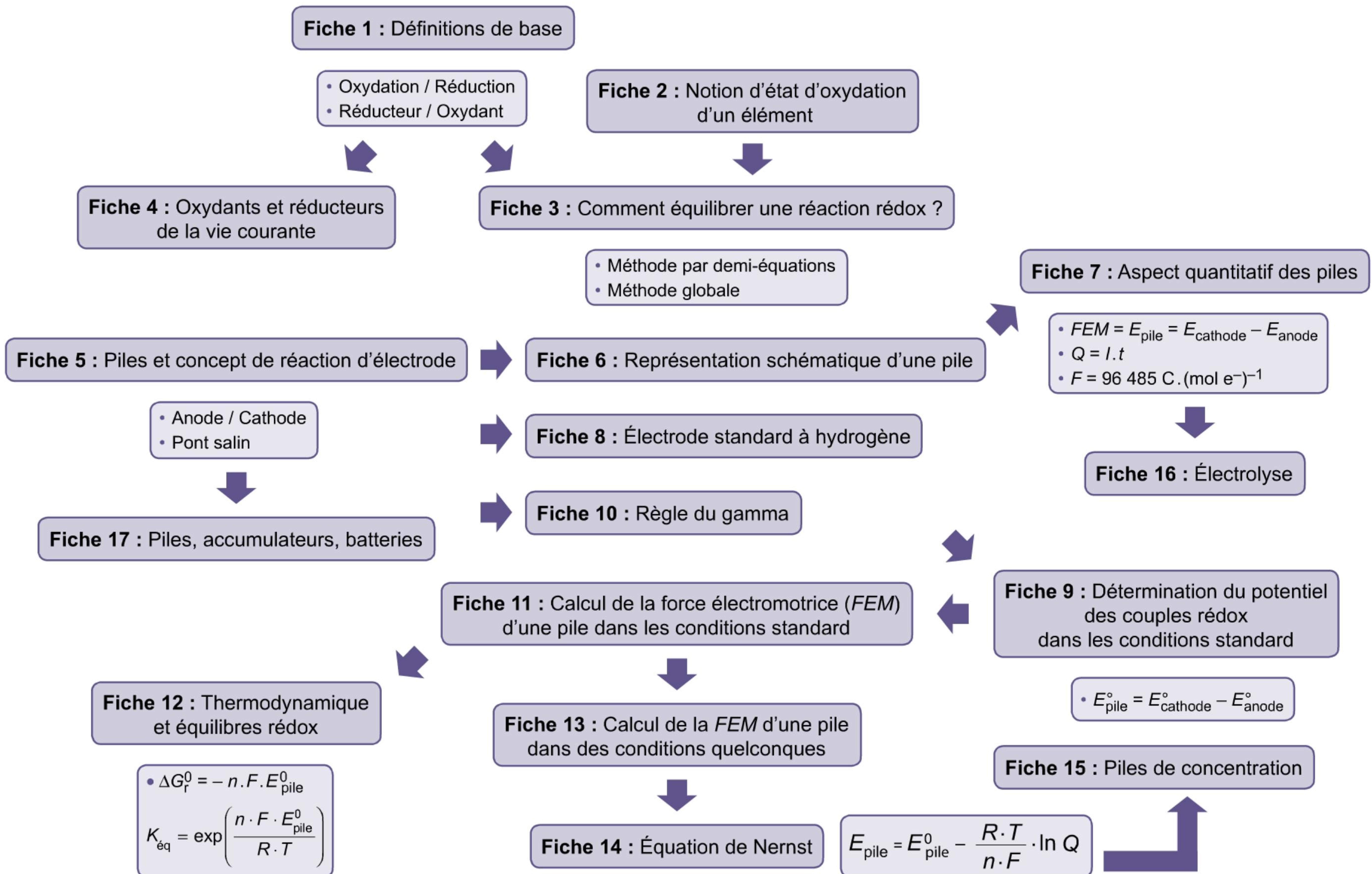


Schéma de synthèse : Les réactions d'oxydo-réduction

Copyright © 2017 Dunod.

Les équilibres ioniques : réactions acido-basiques

3

MOTS-CLÉS

- acide/base
- Arrhénius
- Brønsted-Lowry
- Lewis
- transfert de protons
- ampholyte
- caractère amphotère
- autoprotolyse de l'eau
- pH/pOH
- pK_a/pK_b
- constante d'acidité
- constante de basicité
- acide fort/faible
- base forte/faible
- couple acido-basique
- pourcentage de dissociation
- degré d'ionisation
- équation de Henderson-Hasselbalch
- solution tampon
- équivalence
- demi-équivalence
- courbe de titrage
- indicateur acido-basique/coloré
- polyacide/polybase
- acide(base) polyfonctionnel(le)

Objectifs

- Expliciter les concepts de constantes d'acidité (K_a) et de basicité (K_b), de pH, de pK_a et de pK_b.
- Justifier le caractère amphotère de l'eau et son rôle dans les réactions acido-basiques.
- Prévoir le caractère acide, basique ou neutre de solutions.
- Comprendre le fonctionnement et l'importance des solutions tampon.
- Apprendre à calculer et à interpréter des courbes de pH-métrie de composés mono- et polyfonctionnels.

Copyright © 2017 Dunod.

Définitions fondamentales

Parmi les différents types d'équilibres ioniques, les équilibres acido-basiques sont sans doute les plus importants. Les réactions acido-basiques interviennent dans de nombreux aspects de notre vie courante et la mesure du pH est l'une des opérations le plus fréquemment réalisées en biochimie. Le pH du milieu affecte en effet la structure et la réactivité des macromolécules biologiques, en perturbant plus particulièrement l'activité catalytique des enzymes.

La notion d'acide et de base a évolué au cours du temps. Notons ainsi trois définitions chronologiques.

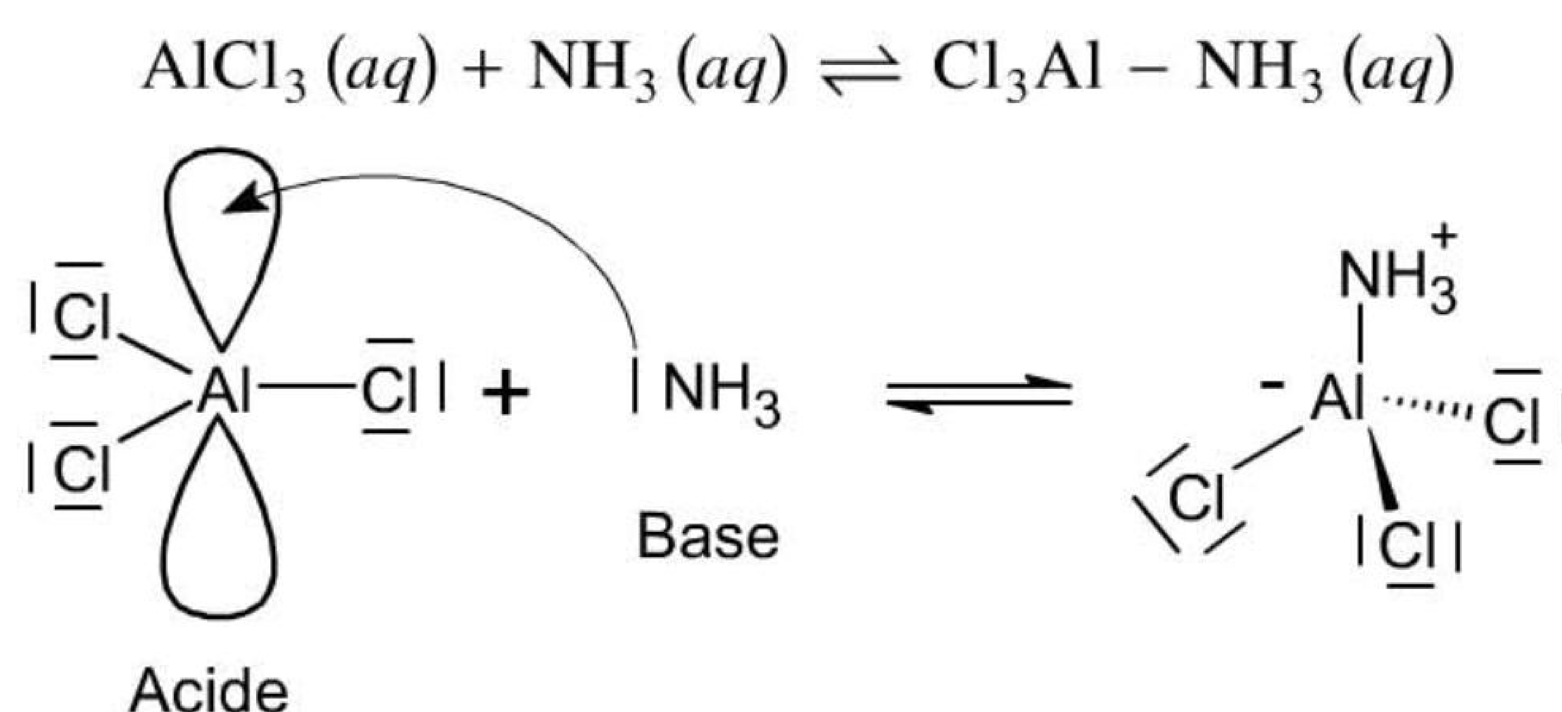
Acides et bases

Définitions selon :	Acide	Base	Exemples
Arrhénius	Substance susceptible de céder un ion H^+	Substance susceptible de céder un ion OH^-	Acide : HCl Base : NaOH
Brønsted-Lowry	Substance susceptible de céder un ion H^+	Substance susceptible de capter un ion H^+	Acide : HCl Base : NH_3
Lewis	Substance susceptible d'accepter une paire d'électrons → possède une orbitale vide	Substance susceptible de céder une paire d'électrons → possède un doublet non-liant disponible	Acide : $AlCl_3$ Base : NH_3

La définition de Lewis est la plus générale car elle s'applique à des composés qui se comportent comme des acides ou comme des bases, sans qu'il y ait nécessairement échange de protons.

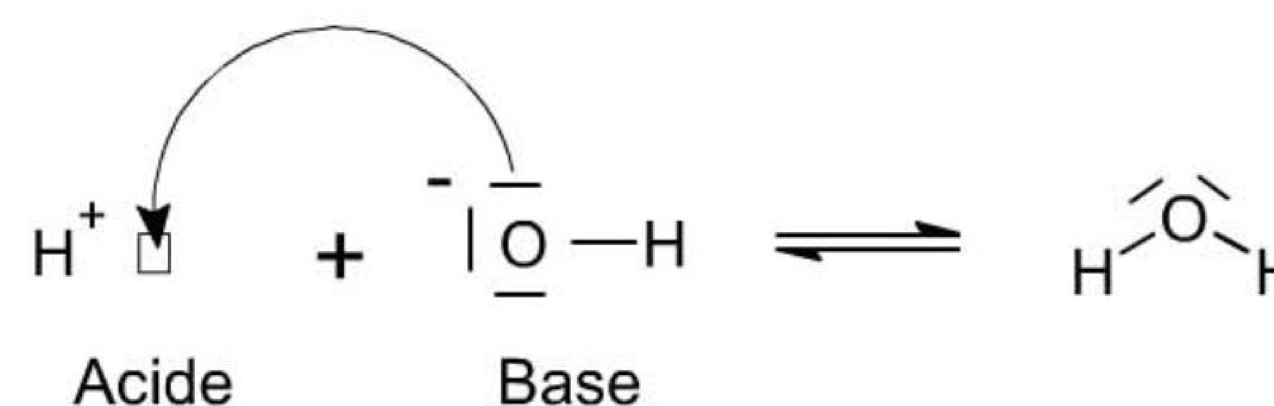
Exemple

$$AlCl_3\,(aq) + NH_3\,(aq) \rightleftharpoons Cl_3Al - NH_3\,(aq)$$



Remarque

Selon cette définition, un ion H^+ n'est autre qu'une particule possédant une orbitale (1*s*) vide et, pour pouvoir capter un proton, l'ion OH^- doit nécessairement posséder un doublet non liant disponible afin de former une liaison covalente dative.



Notons qu'un ion H^+ n'existe pas à l'état libre ; il est toujours associé à une molécule d'eau pour former un ion hydronium, H_3O^+ (la forme la plus courante).

Copyright © 2017 Dunod.

Réactions acide-base

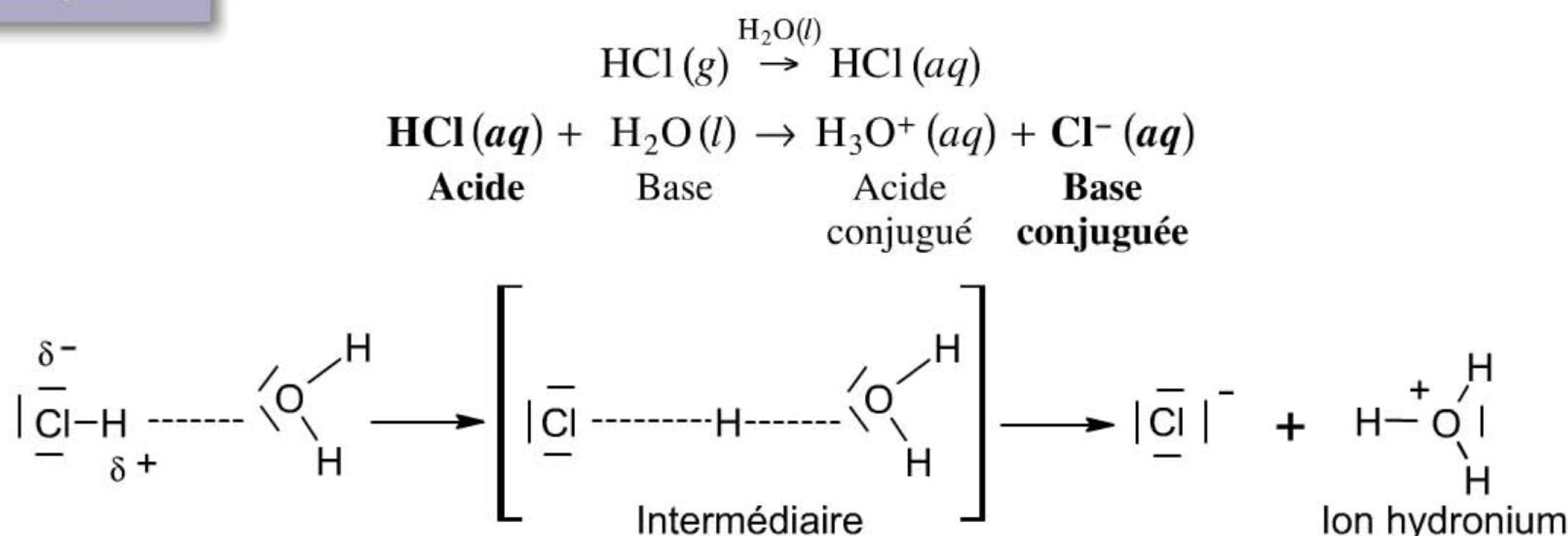
En solution aqueuse, les définitions les plus pratiques d'un acide et d'une base sont celles de Brønsted-Lowry. En se basant sur ces définitions, une réaction acido-basique est une réaction qui procède par **transfert de protons**.

Exemple 1

$$HCl\,(g) \xrightarrow{H_2O(l)} HCl\,(aq)$$

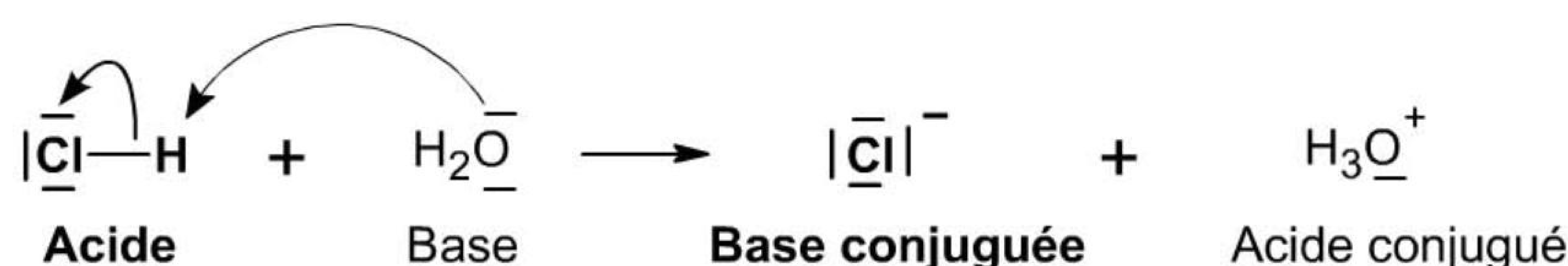
$$\mathbf{HCl\,(aq)} + H_2O\,(l) \rightarrow H_3O^+\,(aq) + \mathbf{Cl^-\,(aq)}$$

Acide — Base — Acide conjugué — **Base conjuguée**



HCl(g) est un composé covalent. C'est un **acide fort (AF)** qui s'ionise totalement dans l'eau. **HCl(aq) joue le rôle d'acide** en cédant son proton. Il se forme $H^+(aq)$ et $Cl^-(aq)$. $Cl^-(aq)$ est la base conjuguée d'HCl(aq).

$H_2O(l)$ joue le rôle de base : un des doublets non liants de l'atome d'oxygène capte le proton libéré. $H_3O^+(aq)$, l'acide conjugué d'$H_2O(l)$, est formé.



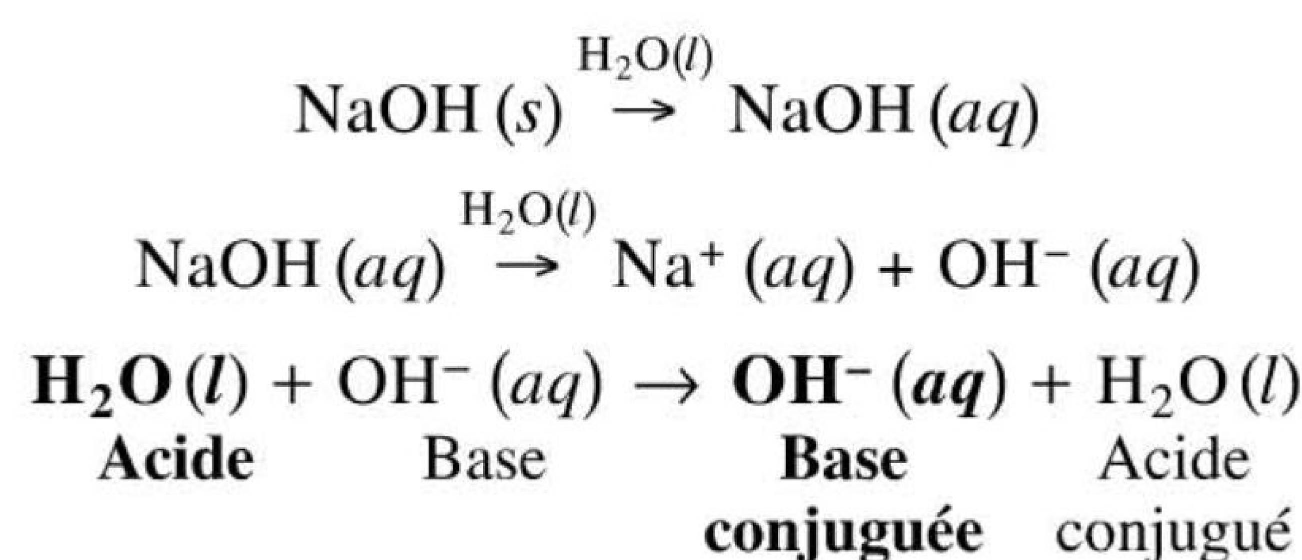
Exemple 2

$$NaOH\,(s) \xrightarrow{H_2O(l)} NaOH\,(aq)$$

$$NaOH\,(aq) \xrightarrow{H_2O(l)} Na^+\,(aq) + OH^-\,(aq)$$

$$\mathbf{H_2O\,(l)} + OH^-\,(aq) \rightarrow \mathbf{OH^-\,(aq)} + H_2O\,(l)$$

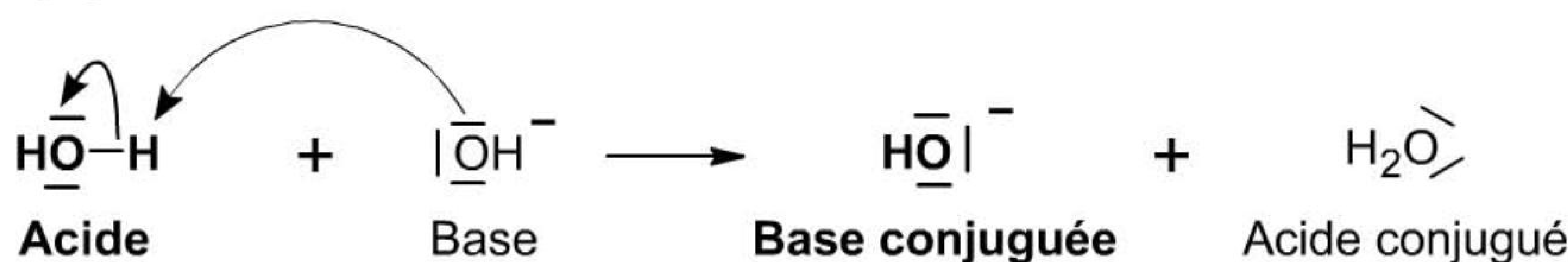
Acide — Base — **Base conjuguée** — Acide conjugué



NaOH(s) est un composé ionique. C'est une **base forte (BF)** qui se dissocie totalement dans l'eau. $OH^-(aq)$ est formé.

$H_2O(l)$ joue le rôle d'acide et libère un proton.

$OH^-(aq)$ joue le rôle de base. Il capte le proton d'$H_2O(l)$ et se transforme en $H_2O(l)$, son acide conjugué.



Dans ces deux exemples, en solution diluée, le transfert de proton est total (→).

Il existe de nombreux cas où le transfert de proton ne s'effectue que partiellement : il s'agit des acides faibles et des bases faibles.

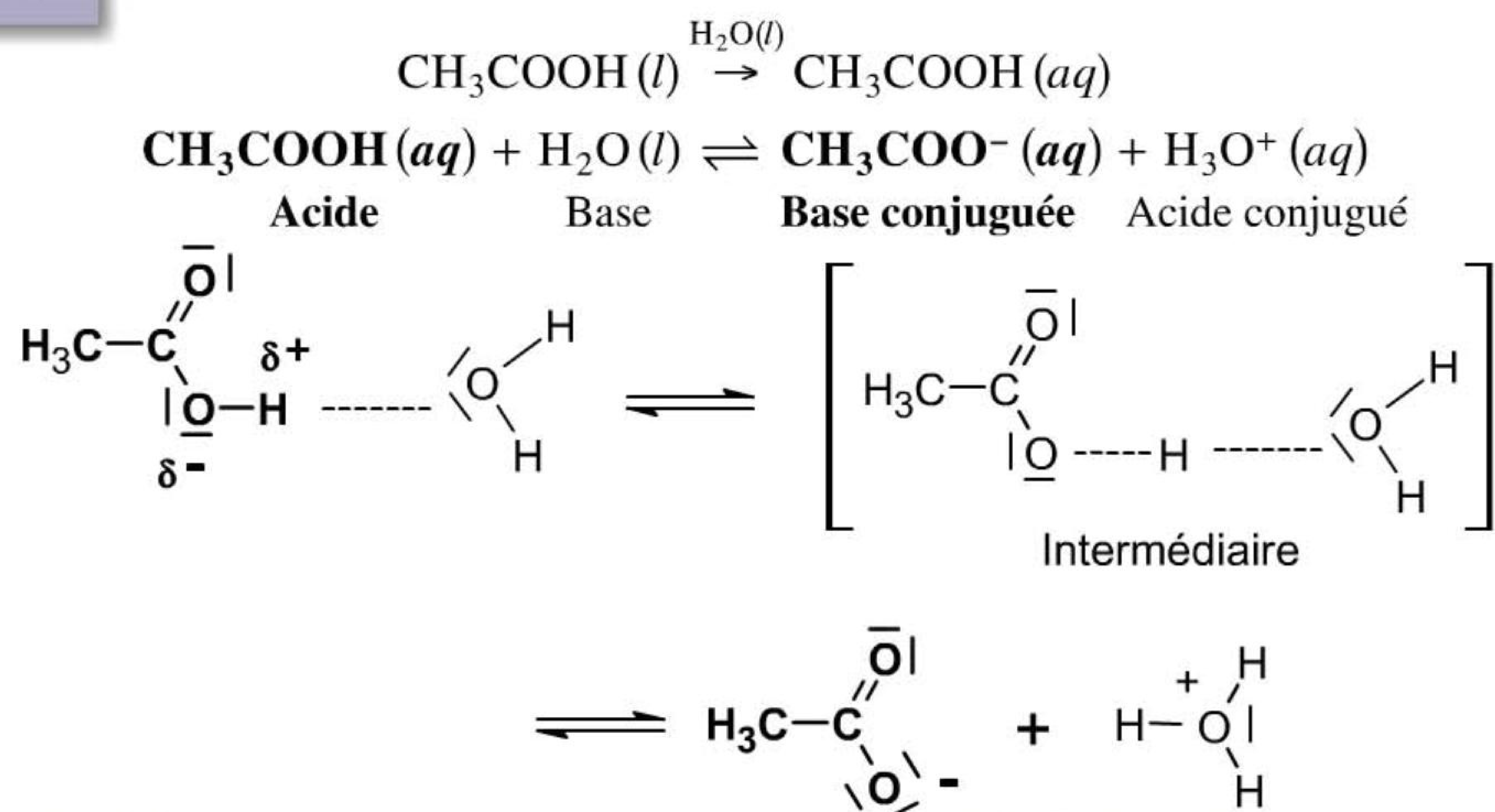
Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exemple 3

$$CH_3COOH\,(l) \xrightarrow{H_2O(l)} CH_3COOH\,(aq)$$

$$\mathbf{CH_3COOH\,(aq)} + H_2O\,(l) \rightleftharpoons \mathbf{CH_3COO^-\,(aq)} + H_3O^+\,(aq)$$

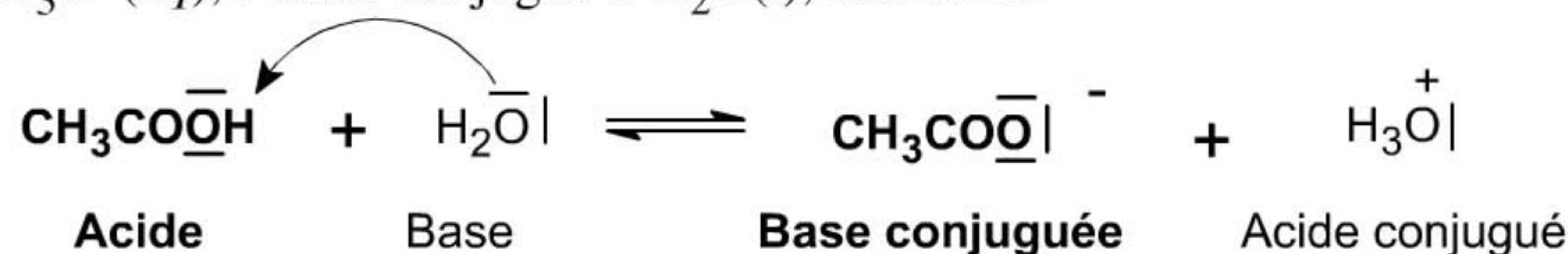
Acide Base **Base conjuguée** Acide conjugué



$CH_3COOH(l)$ est un composé covalent. C'est un **acide faible (Af)** qui ne s'ionise que partiellement dans l'eau.

En cédant son proton, **$CH_3COOH(aq)$ joue le rôle d'acide**. L'ion $CH_3COO^-(aq)$, qui est la base conjuguée de $CH_3COOH(aq)$, est formé.

$H_2O(l)$ joue le rôle de base : un des doublets non liants de l'atome d'oxygène capte un proton. $H_3O^+(aq)$, l'acide conjugué d'$H_2O(l)$, est formé.

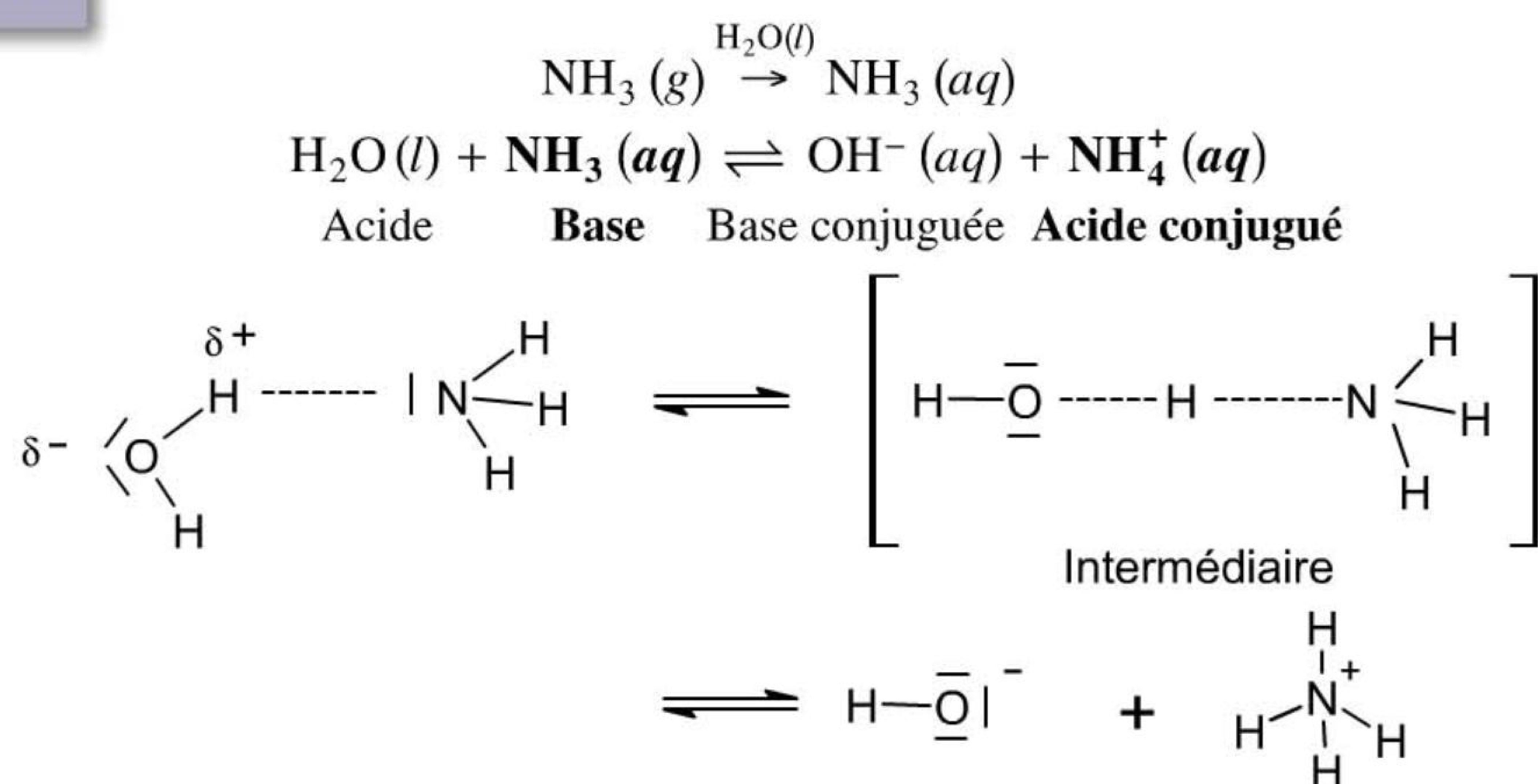


Exemple 4

$$NH_3\,(g) \xrightarrow{H_2O(l)} NH_3\,(aq)$$

$$H_2O\,(l) + \mathbf{NH_3\,(aq)} \rightleftharpoons OH^-\,(aq) + \mathbf{NH_4^+\,(aq)}$$

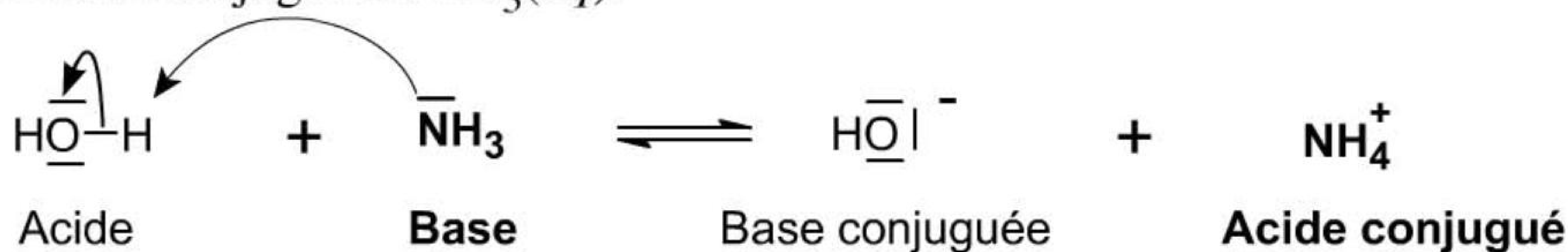
Acide **Base** Base conjuguée **Acide conjugué**



$NH_3(g)$ est un composé covalent. C'est une **base faible (Bf)** qui réagit partiellement avec l'eau.

$H_2O(l)$ joue le rôle d'acide et libère un proton. L'ion $OH^-(aq)$, la base conjuguée d'$H_2O(l)$, est formé.

$NH_3(aq)$ joue le rôle de base. Il capte un proton d'$H_2O(l)$ et se transforme en $NH_4^+(aq)$, qui est l'acide conjugué de $NH_3(aq)$.



Copyright © 2017 Dunod.

Dans ces deux derniers exemples, en solution diluée, le transfert de proton n'est que partiel ($\rightleftharpoons$). La réaction d'ionisation ne libère que quelques pourcents d'ions (voir fiche 10). Cela signifie que la majeure partie des composés (acide ou base) se trouve sous forme moléculaire et qu'un équilibre s'installe.

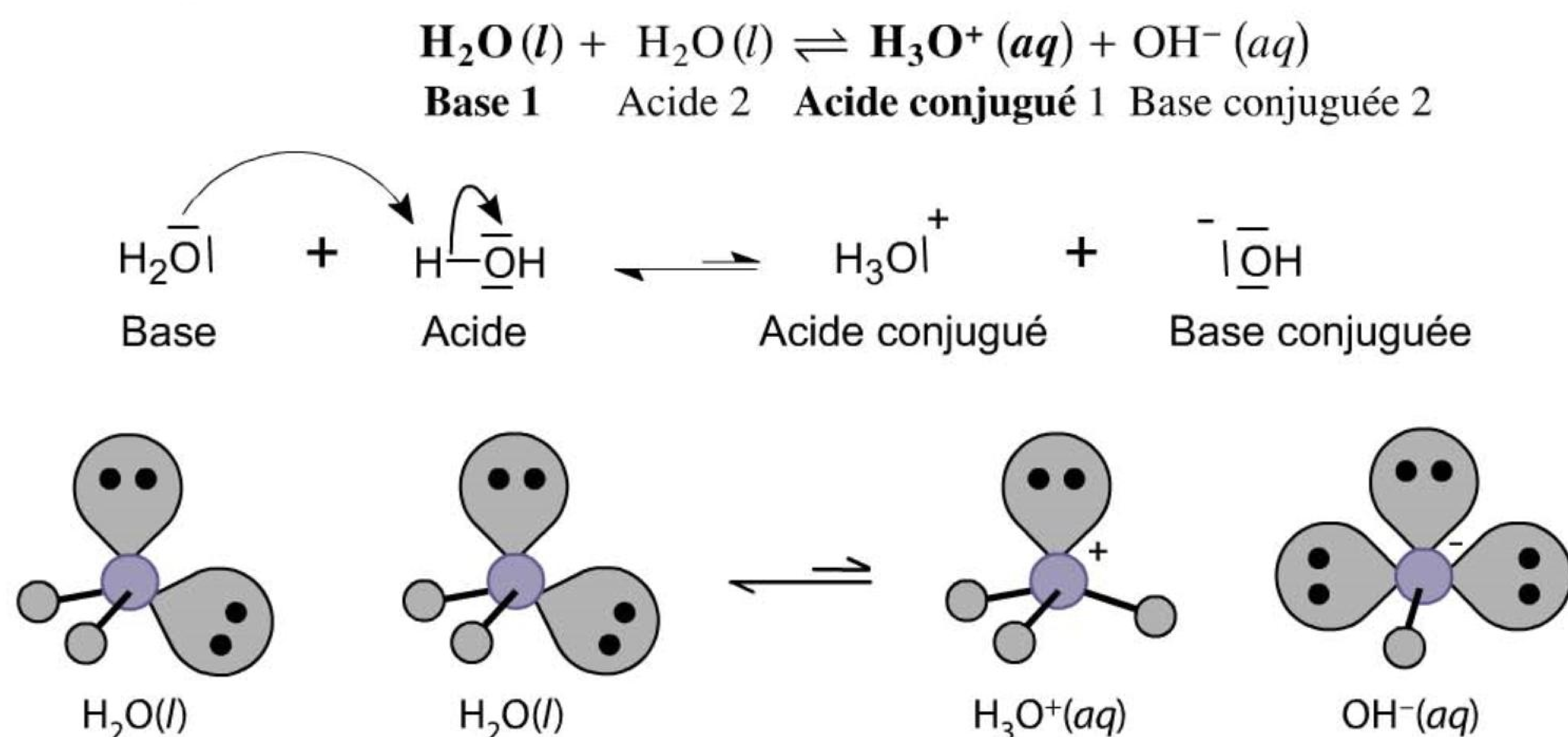
Fiche 2

Ionisation de l'eau

L'eau peut se comporter soit comme un acide, soit comme une base (voir exemples de la fiche 1). L'eau est un **ampholyte**. L'eau adopte un **caractère amphotère**. Il peut y avoir transfert d'un proton entre deux molécules.

$$\mathbf{H_2O}\,(\boldsymbol{l}) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons \mathbf{H_3O^+}\,(\boldsymbol{aq}) + OH^-\,(aq)$$

Base 1 Acide 2 **Acide conjugué** 1 Base conjuguée 2



Comme l'ion $H_3O^+(aq)$ est un acide beaucoup plus fort qu'$H_2O(l)$ et que l'ion $OH^-(aq)$ est une base beaucoup plus forte qu'$H_2O(l)$, l'équilibre sera fortement déplacé vers la gauche. L'eau se trouve principalement sous forme moléculaire, sa conductivité est dès lors très faible. On estime que, dans l'eau pure, une molécule sur 555 millions est ionisée. L'eau est un électrolyte faible.

Remarque

Même si l'équilibre est fortement déplacé soit vers la gauche soit vers la droite, on rencontre rarement des flèches de longueur inégale. Le sigle $\rightleftharpoons$ est généralement adopté.

L'eau étant un électrolyte extrêmement faible, il n'est, dès lors, pas surprenant que la réaction d'ionisation soit caractérisée par une constante d'équilibre petite :

$$K_{éq} = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[H_2O]^2}$$

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

Remarque

Dans cet ouvrage, la symbolique des concentrations sera la suivante :

– une concentration à l'équilibre sera notée à l'aide de crochets (*exemple* : $[H_3O^+]$ ou $[H_3O^+]_{éq}$) ;

– une concentration analytique de départ sera symbolisée par la lettre C (*exemple* : C_{NaOH}).

$$K_{éq} \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}$$

Pour 1 L d'H_2O, m = 1 kg. Comme $n = \frac{m}{M}$; 1 kg d'H_2O correspond à $\frac{1\ 000\ g}{18,02\ g \cdot mol^{-1}} = 55,5\ mol \rightarrow [H_2O] = 55,5\ mol \cdot L^{-1}$

Rappelons qu'il n'est pas habituel d'expliciter les concentrations constantes dans les expressions de constantes d'équilibre[1].

$$\rightarrow K_{éq} \cdot (55,5)^2 = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq} = K_w$$

Cette nouvelle constante d'équilibre K_w porte le nom de **produit ionique** ou **constante d'autoprotolyse** de l'eau. Elle vaut $1 \cdot 10^{-14}$ à 25 °C.

Remarque

K_w (« *water* ») est parfois traduit par K_e (« eau ») en français.

Pour chaque molécule d'eau qui se dissocie, il se forme un ion H_3O^+ et un ion OH^-. Dès lors, dans l'eau pure :

$$[H_3O^+]_{éq} = [OH^-]_{éq} = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$$

L'autoprotolyse de l'eau a deux conséquences majeures :

1. Comme K_w est une constante, les termes $[H_3O^+]_{éq}$ et $[OH^-]_{éq}$ sont interdépendants : un changement de concentration en H_3O^+ provoque un changement inverse de concentration en OH^- et *vice versa*.

$$[H_3O^+]_{éq} \text{ élevée} \Rightarrow [OH^-]_{éq} \text{ faible} \ ; \ [H_3O^+]_{éq} \text{ faible} \Rightarrow [OH^-]_{éq} \text{ élevée}$$

2. Les deux ions sont simultanément présents en milieu aqueux.

– En solution acide : $[H_3O^+]_{éq} > [OH^-]_{éq}$

– En solution basique : $[H_3O^+]_{éq} < [OH^-]_{éq}$

– En solution neutre : $[H_3O^+]_{éq} = [OH^-]_{éq}$

Copyright © 2017 Dunod.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Exemple

Un chimiste ajoute une certaine quantité d'HCl(*g*) à de l'eau pure à 25 °C et mesure en solution une concentration en H_3O^+ de $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}.

Calculez la concentration molaire en OH^-. La solution est-elle acide, basique ou neutre ?

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{3,0 \cdot 10^{-4}} = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La solution est acide : $[H_3O^+] > [OH^-]$

Remarque

Dans le cas des acides forts ou des bases fortes, c'est-à-dire des électrolytes forts, l'ionisation est totale. L'équilibre de dissociation est totalement déplacé vers la droite et la réaction est considérée comme totale. Dans les faits, $[H_3O^+]_{éq}$ et $[OH^-]_{éq}$ peuvent s'écrire tout simplement $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$.

Fiche 3

Échelle des pH

Comme les solutions manipulées par les chimistes sont habituellement des solutions diluées, les concentrations en H_3O^+ et en OH^- à l'équilibre sont généralement faibles et fréquemment exprimées en puissances négatives de 10 (*exemples* : H_3O^+ $1 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}, OH^- $1 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}). Aussi, pour exprimer les concentrations de manière plus concise, on choisit de prendre la valeur opposée de leur logarithme en base 10 et de créer des échelles « p » (p = – log).

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq}$$
$$pOH = -\log [OH^-]_{éq}$$

Notons qu'il est aussi courant d'exprimer les constantes d'équilibre $K_{éq}$ par la valeur opposée de leur logarithme en base 10, qu'on appelle alors $pK_{éq}$.

Comme, en solution neutre, à 25 °C :

$$[H_3O^+]_{éq} = [OH^-]_{éq} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

- **Le pH des solutions neutres est égal à 7,00**
- **Le pH des solutions acides est < 7,00**
- **Le pH des solutions basiques est > 7,00**

Si on prend la valeur opposée du logarithme en base 10 de chaque terme, l'expression $K_w = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$ devient : $pK_w = pH + pOH = 14{,}00$.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exemples

Quel est le pH d'une solution aqueuse $5{,}41 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1} en H_3O^+ ?

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (5{,}41 \cdot 10^{-4}) = 3{,}27$$

Quel est le pH d'une solution aqueuse $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1} en OH^- ?

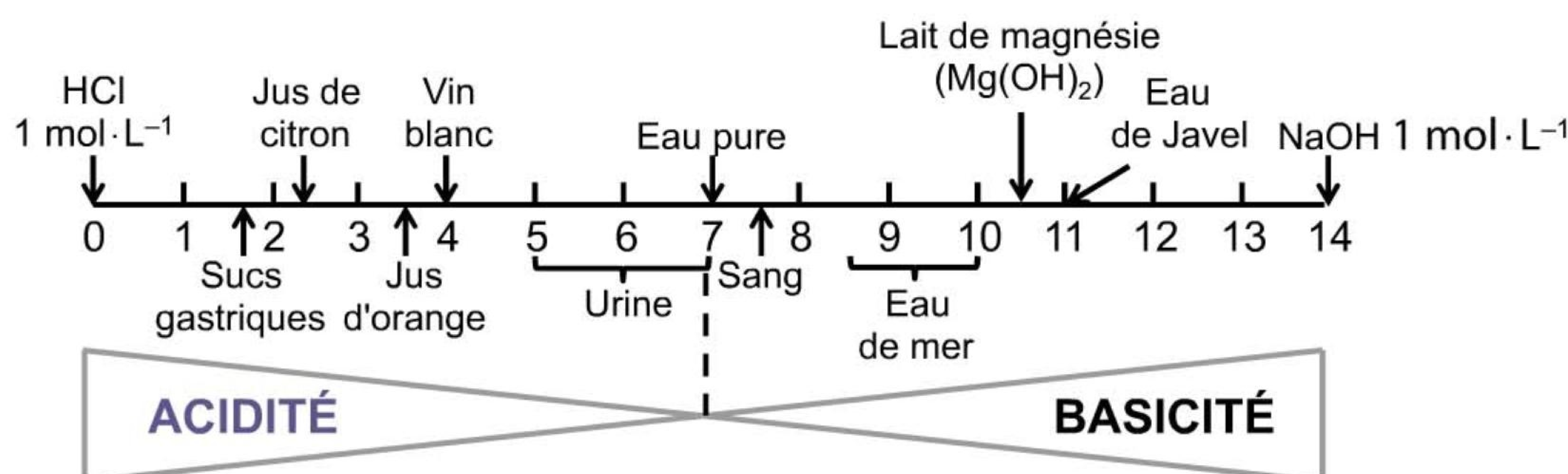
$$pOH = -\log [OH^-]_{éq} = -\log (1{,}00 \cdot 10^{-2}) = 2{,}00$$

$$\rightarrow pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 2{,}00 = 12{,}00$$

Remarque

Les valeurs du pH des liquides de la vie courante varient de 0 à 14. On trouve parfois des valeurs négatives, tout comme des nombres plus grands que 14 (si les acides ou les bases sont très concentrés). Cependant, pratiquement, il est difficile d'effectuer des mesures précises de pH inférieurs à 1 et supérieurs à 13.

La figure ci-dessous présente les valeurs de pH d'un certain nombre de liquides de la vie courante. Notons également qu'une variation d'une unité de pH correspond à un facteur 10, deux unités à un facteur 100 pour les concentrations.

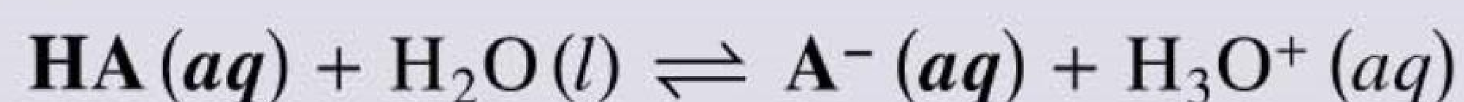


Fiche 4

Force des acides et constantes d'acidité

Les différents acides se différencient par la quantité d'ions H_3O^+ qu'ils peuvent produire pour une concentration donnée, lorsqu'ils sont mis en solution dans l'eau. Ils sont classés habituellement, de manière qualitative, en tant qu'acides forts ou faibles, ce qui n'empêche pas d'établir une échelle quantitative fixant la force respective de chacun d'eux.

Pour définir la **force d'un acide**, il faut introduire l'acide dans l'eau et mesurer la quantité d'ions H_3O^+ produits par mole d'acide à l'équilibre. L'acide sera représenté par le symbole HA et sera impliqué dans la réaction d'ionisation suivante :



$$\mathbf{HA}\,(\boldsymbol{aq}) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons \mathbf{A^-}\,(\boldsymbol{aq}) + H_3O^+\,(aq)$$

Acide — **Base conjuguée**

Copyright © 2017 Dunod.

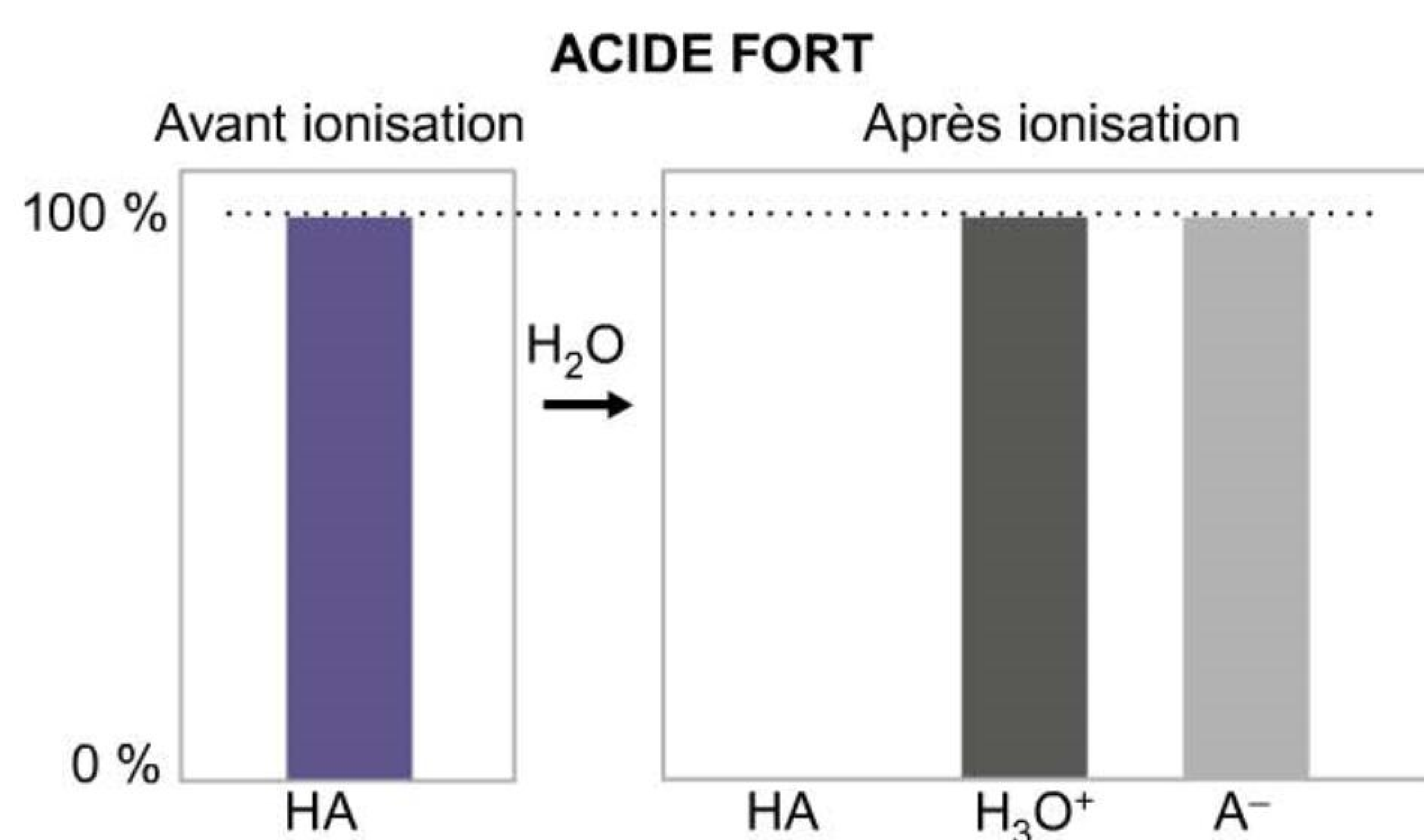
La constante d'équilibre de cette réaction est donnée par :

$$K_{éq} = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq} \cdot [H_2O]} \rightarrow K_{éq} \cdot [H_2O] = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}}$$

Comme H_2O est le solvant, sa concentration est constante. On peut, en première approximation, remplacer le produit $K_{éq} \cdot [H_2O]$ par une nouvelle constante K_a, appelée **constante d'acidité** ou **constante d'ionisation** de l'acide.

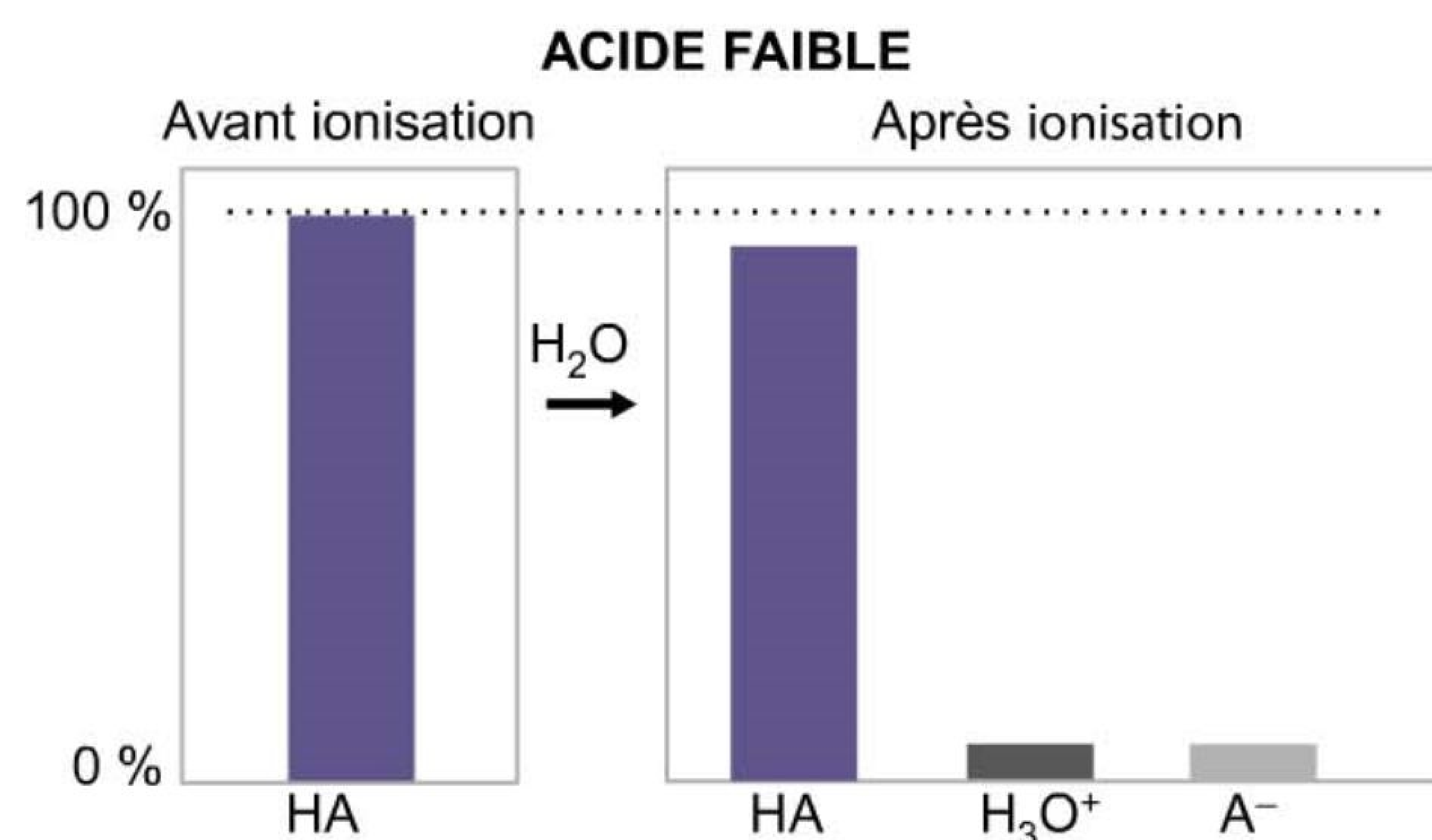
$$K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}}$$

• **Si l'acide est fort**, il s'ionise complètement dans l'eau.



Comme $[HA]_{éq} \approx 0$ mol·L^{-1}, la valeur de K_a est très grande : $K_a >> 1$.
Il ne s'agit plus d'un équilibre mais d'une réaction totale (→).

• **Si l'acide est faible**, il ne s'ionise que partiellement dans l'eau.



Comme $[HA]_{éq} \approx [HA]_{initiale}$, la valeur de K_a est très petite.
Les valeurs de K_a pour les acides faibles s'échelonnent sur plusieurs ordres de grandeurs.
À titre indicatif :

• pour un acide faible avec un K_a très petit ($K_a < 1 \cdot 10^{-10}$), le pourcentage de dissociation d'une solution 1,0 mol·L^{-1} sera ~ 0,0025 % (voir fiche 10) ;

• pour un acide faible avec un K_a modéré ($1 \cdot 10^{-10} < K_a < 1 \cdot 10^{-5}$), le pourcentage de dissociation d'une solution 1,0 mol·L^{-1} sera ~ 0,42 % (voir fiche 10) ;

• pour un acide faible avec un K_a relativement élevé ($K_a > 1 \cdot 10^{-5}$), le pourcentage de dissociation d'une solution 1,0 mol·L^{-1} sera ~ 10 % (voir fiche 10).

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Les valeurs de K_a des acides faibles sont consignées dans la table 6 des tables de constantes, établies à 25 °C. On ne leur attribue généralement pas d'unités. Les valeurs des K_a des acides forts ne sont pas consignées dans ces tables. Ces valeurs ne sont pas utiles car les conditions de concentrations initiales sont généralement telles que la réaction d'ionisation est totale.

Fiche 5

Force des bases et constantes de basicité

Pour connaître la **force d'une base**, il faut introduire la base dans l'eau.

La base sera représentée par le symbole B et sera impliquée dans la réaction d'ionisation suivante :



$$\mathbf{B}\,(\boldsymbol{aq}) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons \mathbf{BH^+}\,(\boldsymbol{aq}) + OH^-\,(aq)$$

Base **Acide conjugué**

La constante d'équilibre de la réaction est donnée par :

$$K_{éq} = \frac{[BH^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[B]_{éq} \cdot [H_2O]} \rightarrow K_{éq} \cdot [H_2O] = \frac{[BH^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[B]_{éq}}$$

Comme H_2O est le solvant, sa concentration est constante. On peut, en première approximation, remplacer le produit $K_{éq} \cdot [H_2O]$ par une nouvelle constante $\boldsymbol{K_b}$, appelée **constante de basicité** ou **constante d'ionisation** de la base.

$$\boldsymbol{K_b = \frac{[BH^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[B]_{éq}}}$$

• **Si la base est forte**, elle se dissocie complètement dans l'eau.
Comme $[B]_{éq} \approx 0$ mol·L^{-1}, la valeur de K_b est très grande : $K_b >> 1$. Il ne s'agit plus d'un équilibre mais d'une réaction totale (→).

• **Si la base est faible**, elle ne s'ionise que partiellement dans l'eau et comme $[B]_{éq} \approx [B]_{initiale}$, la valeur de K_b est très petite.

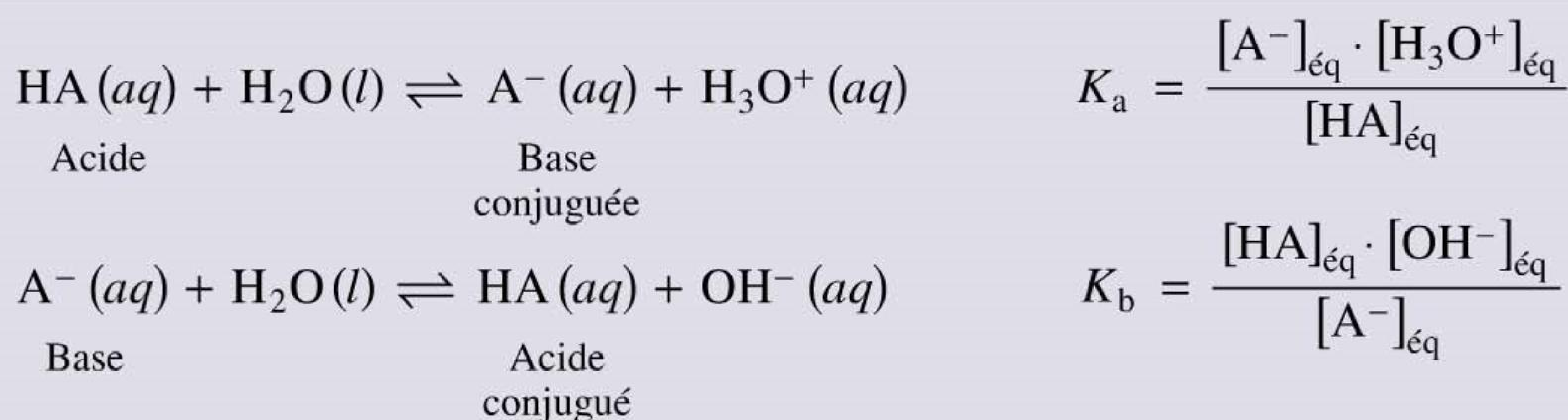
Les valeurs de K_b pour les bases faibles s'échelonnent sur plusieurs ordres de grandeurs. Dans cet ouvrage, seules les tables de constantes d'acidité K_a sont proposées, car il existe en effet une relation entre K_a et K_b (voir fiche 6).

Fiche 6

Relation entre K_a et K_b pour un couple acide/base conjuguée

Dans cet ouvrage, seules les tables de constantes d'acidité K_a sont proposées. En effet, on considère habituellement les acides comme formant des **couples acido-basiques** (HA/A^- acide/base conjuguée) impliqués dans les équilibres :

Copyright © 2017 Dunod.



$$HA\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}}$$

Acide — Base conjuguée

$$A^-\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HA\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_b = \frac{[HA]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[A^-]_{éq}}$$

Base — Acide conjugué

Dans le cas des couples acide/base conjugués, les valeurs de K_a et de K_b sont liées. Si on effectue le produit $K_a \cdot K_b$, on obtient :

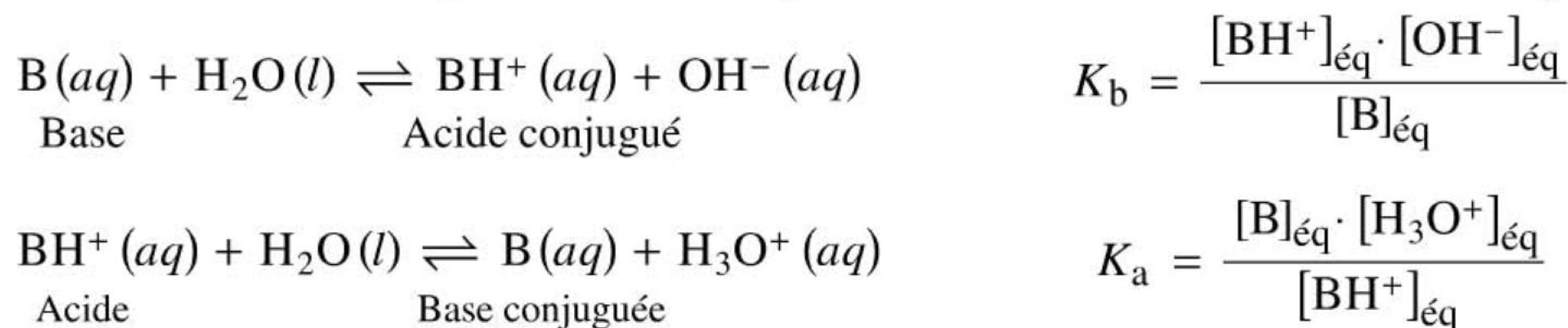
$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}} \cdot \frac{[HA]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[A^-]_{éq}} = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}$$
$$= 1{,}00 \cdot 10^{-14} \text{ à } 25\ °C$$

ou encore : $\boldsymbol{K_a \cdot K_b = K_w}$

Ainsi connaissant le K_a d'un acide, il est facile de déduire le K_b de sa base conjuguée.

Remarque

Ce raisonnement est également valable pour une base faible B et son acide conjugué BH^+ :



$$B\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons BH^+\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_b = \frac{[BH^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[B]_{éq}}$$

Base — Acide conjugué

$$BH^+\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons B\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad K_a = \frac{[B]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[BH^+]_{éq}}$$

Acide — Base conjuguée

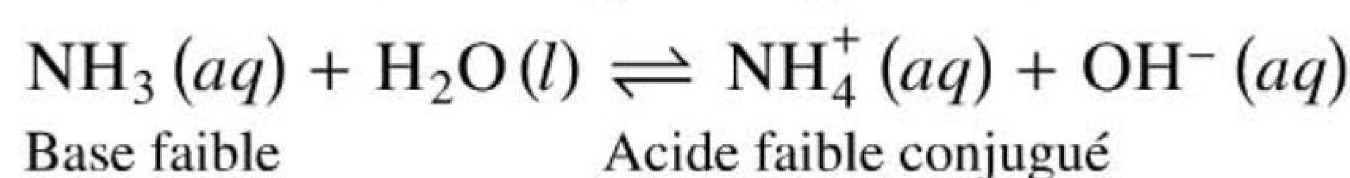
Si on effectue le produit $K_a \cdot K_b$, on obtient :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[B]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[BH^+]_{éq}} \cdot \frac{[BH^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[B]_{éq}} = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}$$
$$= 1{,}00 \cdot 10^{-14} \text{ à } 25\ °C$$

Exemple 1

Que vaut la constante de basicité de l'ammoniac aqueux (NH_3), sachant que la constante d'acidité de l'ion $NH_4^+(aq)$ est de $5{,}6 \cdot 10^{-10}$?

L'ammoniac et l'ion ammonium sont liés par l'équilibre suivant :



$$NH_3\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons NH_4^+\,(aq) + OH^-\,(aq)$$

Base faible — Acide faible conjugué

$$K_b = \frac{K_W}{K_a} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{5{,}6 \cdot 10^{-10}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exemple 2

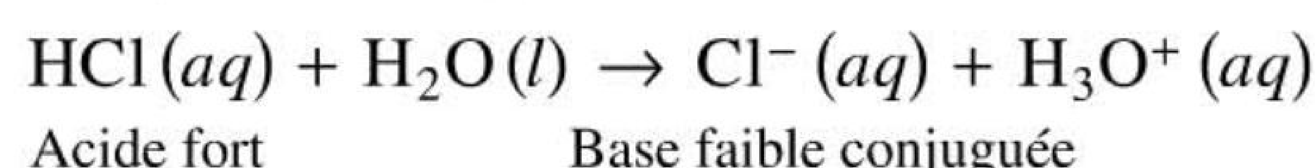
Que vaut la constante de basicité des ions fluorure, sachant que la constante d'acidité d'HF(*aq*) est de $6{,}3 \cdot 10^{-4}$?

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{6{,}3 \cdot 10^{-4}} = 1{,}6 \cdot 10^{-11}$$

Exemple 3

Que vaut la constante de basicité des ions chlorure sachant que la constante d'acidité d'HCl(*aq*) est très grande ?

Cl^- et HCl sont liés par l'équilibre suivant :

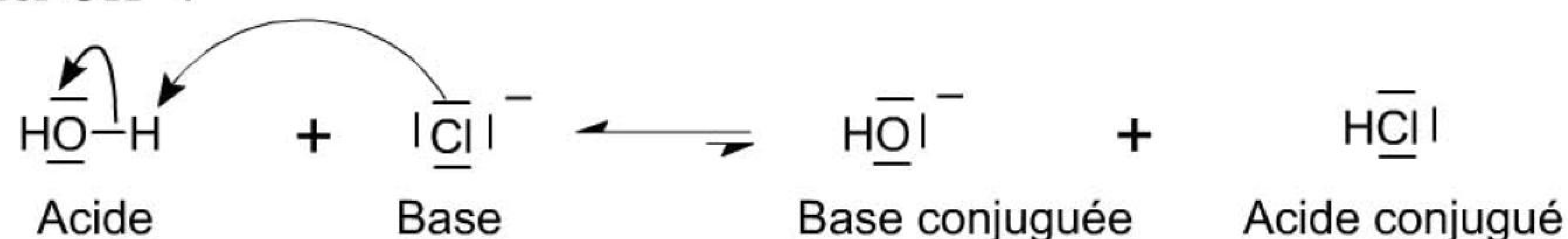


$$\underset{\text{Acide fort}}{HCl\,(aq)} + H_2O\,(l) \rightarrow \underset{\text{Base faible conjuguée}}{Cl^-\,(aq)} + H_3O^+\,(aq)$$

Le K_b de Cl^- vaut :

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{\gg 1} \ll 1{,}0 \cdot 10^{-14}$$

Selon l'équation ci-dessous, $Cl^-(aq)$ peut-il jouer le rôle de base, capter un proton d'H_2O et générer OH^- ?



Non, la concentration en $OH^-(aq)$ produite par $Cl^-(aq)$ est inférieure à la concentration des $OH^-(aq)$ trouvée dans l'eau pure selon l'équation : $2\ H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + OH^-\,(aq)$

Dès lors, on considère $Cl^-(aq)$, non plus comme une base, mais plutôt comme une entité neutre ou inactive d'un point de vue acido-basique.

Les relations qui lient les acides/bases conjuguées se résument comme suit :

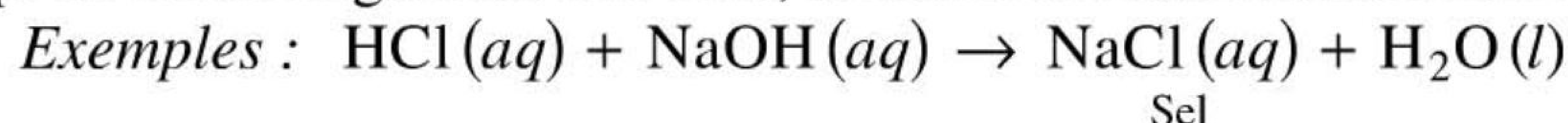
- à un **acide FORT**, correspond une **base conjuguée NEUTRE** ;
- à un **acide FAIBLE**, correspond une **base conjuguée FAIBLE** ;
- à une **base FORTE**, correspond un **acide conjugué NEUTRE** ;
- à une **base FAIBLE**, correspond un **acide conjugué FAIBLE**.

Fiche 7

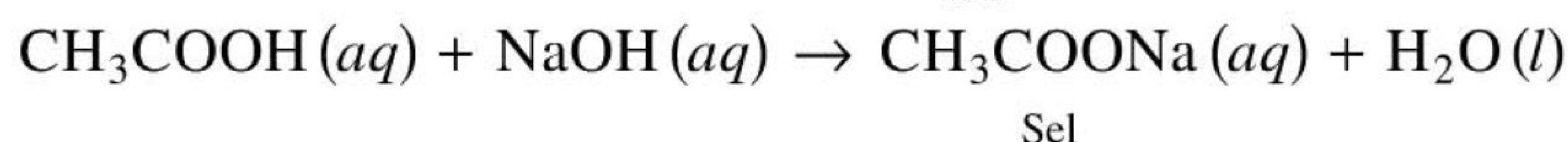
Caractère acido-basique des sels

Lorsqu'un acide réagit avec une base, un sel et de l'eau sont souvent les produits obtenus.

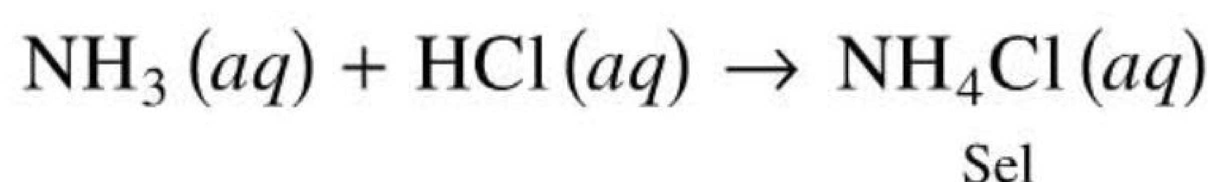
Exemples :



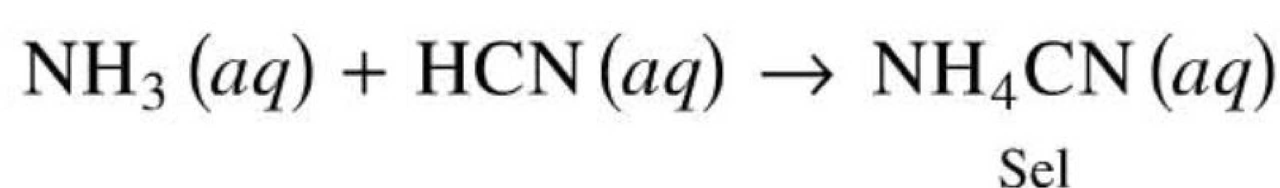
$$HCl\,(aq) + NaOH\,(aq) \rightarrow \underset{\text{Sel}}{NaCl\,(aq)} + H_2O\,(l)$$



$$CH_3COOH\,(aq) + NaOH\,(aq) \rightarrow \underset{\text{Sel}}{CH_3COONa\,(aq)} + H_2O\,(l)$$



$$NH_3\,(aq) + HCl\,(aq) \rightarrow \underset{\text{Sel}}{NH_4Cl\,(aq)}$$

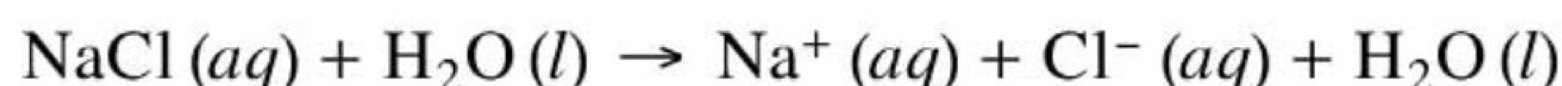


$$NH_3\,(aq) + HCN\,(aq) \rightarrow \underset{\text{Sel}}{NH_4CN\,(aq)}$$

Copyright © 2017 Dunod.

Pour déterminer le caractère acide, basique ou neutre d'un sel, il suffit de regarder comment il se dissocie en phase aqueuse.

Exemple 1



$$NaCl\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow Na^+\,(aq) + Cl^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

• $Na^+(aq)$ est l'acide conjugué de la base forte, $NaOH(aq)$. Il s'agit donc d'un ion neutre (ou inactif). Le K_a de Na^+ vaut :

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{>>1} << 1,0 \cdot 10^{-14}$$

• $Cl^-(aq)$ est la base conjuguée de l'acide fort, $HCl(aq)$.

Il s'agit donc à nouveau d'un ion neutre (ou inactif) (voir fiche 6, exemple 3).

Par conséquent, le sel $NaCl(aq)$ est un sel neutre, qui n'influence pas le pH.

Exemple 2



$$CH_3COONa\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow CH_3COO^-\,(aq) + Na^+\,(aq) + H_2O\,(l)$$

• $Na^+(aq)$ est un ion neutre (voir exemple 1).

• $CH_3COO^-(aq)$ est la base faible conjuguée de l'acide faible $CH_3COOH(aq)$:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Le sel $CH_3COONa(aq)$ est, par conséquent, un sel basique.

Exemple 3



$$NH_4Cl\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow NH_4^+\,(aq) + Cl^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

• $NH_4^+(aq)$ est un acide faible : $K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$ (voir table 6 des tables de constantes).

• $Cl^-(aq)$ est un ion neutre (voir exemple 1).

Le sel $NH_4Cl(aq)$ est, par conséquent, un sel acide.

Exemple 4



$$NH_4CN\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow NH_4^+\,(aq) + CN^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

• $NH_4^+(aq)$ est un acide faible → est caractérisé par un K_a.

• $CN^-(aq)$ est la base faible conjuguée de l'acide faible $HCN(aq)$ → est caractérisé par un K_b.

Pour connaître le caractère qui l'emporte, il faut comparer les constantes K_a et K_b.

Si : K_a du cation $<$ K_b de l'anion → sel basique
K_a du cation = K_b de l'anion → sel neutre par compensation
K_a du cation $>$ K_b de l'anion → sel acide

Dans le cas de NH_4CN : $K_a\,(NH_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$ et $K_b\,(CN^-) = 1,6 \cdot 10^{-5}$

Comme $K_a < K_b$, le sel $NH_4CN(aq)$ sera considéré comme un sel basique.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

En résumé : **pour les réactions suivantes :**


AF + BF ⇒ sel NEUTRE


Af + BF ⇒ sel BASIQUE


AF + Bf ⇒ sel ACIDE

Af + Bf ⇒ sel ACIDE ou BASIQUE ou NEUTRE (par compensation) selon les valeurs respectives de K_a et K_b

Fiche 8

Classification des acides et des bases

Acides forts

On distingue deux classes d'acides forts :

1. les hydracides : HCl, HBr, HI ;
2. les oxacides : HNO_3, H_2SO_4 (1^{re} ionisation), $HClO_4$, $HClO_3$.

Acides faibles

Les acides faibles sont beaucoup plus nombreux :

- HF, HCN, H_2S
- HClO, HNO_2, H_3PO_4, …
- les acides organiques RCOOH

Un grand nombre d'acides faibles et le K_a, qui leur est associé, sont consignés dans la table 6 des tables de constantes.

Bases fortes

On distingue deux classes de bases fortes :

- les oxydes métalliques alcalins : Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O
et les oxydes métalliques d'alcalino-terreux : CaO, SrO, BaO, MgO.

Remarque

En solution aqueuse, les oxydes métalliques alcalins et alcalino-terreux forment des hydroxydes, appelés bases. *Exemple :* $Li_2O\,(s) + H_2O\,(l) \rightarrow 2\ LiOH\,(aq)$

- les hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux : LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Mg(OH)_2$

Bases faibles

- Composés qui contiennent généralement un atome d'azote porteur d'un doublet non liant :
Ammoniac : NH_3 ; Amines : RNH_2, R_2NH, R_3N
- Bases conjuguées des acides faibles : anions carboxylates ($RCOO^-$), ClO^-, NO_2^-, …

Les constantes de basicité des bases faibles sont obtenues à partir des tables de K_a et de la relation : $K_a \cdot K_b = K_w$

Remarque

Ces classifications ne sont pas exhaustives.

Copyright © 2017 Dunod.

Calcul du pH des acides forts et des bases fortes

Pour calculer la valeur du pH d'une solution d'un acide fort ou d'une base forte, il faut déterminer les concentrations en H_3O^+ et en OH^-, après réaction.

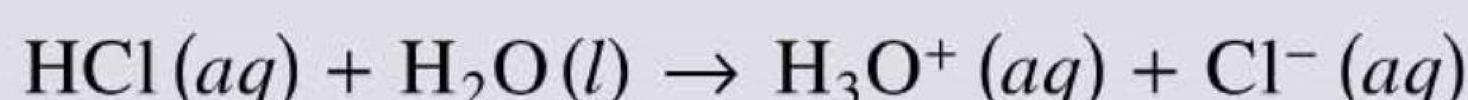
Pour la réaction : $HA\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$, sachant que l'ionisation de cet acide est totale : $[H_3O^+] = [HA]_{initiale}$. Cette concentration initiale sera notée C_a.

Pour la réaction : $B\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow BH^+\,(aq) + OH^-\,(aq)$, si l'ionisation est totale : $[OH^-] = [B]_{initiale}$. Cette concentration sera notée C_b.

Dans les deux cas, les doubles flèches ($\rightleftharpoons$) peuvent être remplacées par des flèches simples ($\rightarrow$).

Acide fort

Par exemple **HCl**



$$HCl\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow H_3O^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

	C_{HCl} (mol·L^{-1})	$C_{H_3O^+}$ (mol·L^{-1})	C_{Cl^-} (mol·L^{-1})
Départ	C_a	–	–
Après réaction	~ 0	C_a	C_a

$$[H_3O^+] = C_a \rightarrow pH = -\log [H_3O^+] = -\log C_a$$

Le **pourcentage de dissociation** ou **degré d'ionisation, α**, de l'acide se calcule grâce à la relation :

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{C_a} \cdot 100\ \%$$

Dans le cas d'un acide fort :

$$\alpha = \frac{C_a}{C_a} \cdot 100\ \% = 100\ \%$$

Le chlorure d'hydrogène, en solution aqueuse, s'ionise à 100 %.

Exemple 1

Que vaut le pH d'une solution aqueuse de HCl 0,020 mol·L^{-1} ?

HCl est un acide fort : $C_a = 0{,}020$ mol·L^{-1} $= [H_3O^+]$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (0{,}020) = 1{,}70$$

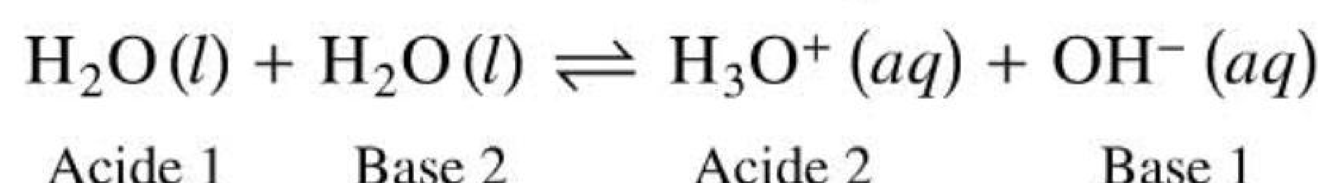
Nous avons considéré la quantité de H_3O^+ produite par l'eau (selon $2\,H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + OH^-\,(aq)$) comme négligeable devant C_a.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exemple 1 (suite)

Rappelons que dans $H_2O(l)$ à pH = 7,00, $[H_3O^+]_{éq} = [OH^-]_{éq} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ mol · L^{-1}.

Lorsqu'on ajoute une solution acide dans l'eau, l'équilibre :



$$H_2O\,(l) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + OH^-\,(aq)$$

se déplace vers la gauche, en vertu du principe de Le Châtelier puisqu'on introduit un ion commun (H_3O^+) dans le milieu. L'effet d'ions communs limite l'ionisation de l'eau. La concentration en H_3O^+ issus de l'autoprotolyse de l'eau sera donc bien inférieure à $1{,}00 \cdot 10^{-7}$ mol · L^{-1} et donc bien négligeable devant C_a.

Exemple 2

Que vaut le pH d'une solution aqueuse d'HCl $1{,}00 \cdot 10^{-8}$ mol · L^{-1} ?

Si on applique la relation pH = – log $[H_3O^+]$, considérant la nature et la force d'HCl, on obtient : pH = – log $(1{,}00 \cdot 10^{-8})$ = 8,00. Cette valeur supérieure à 7 indique que la solution est basique, ce qui est évidemment impossible, puisqu'HCl est un acide !

Dans ce cas précis, comme HCl est très dilué, on ne peut plus négliger l'autoprotolyse de l'eau qui fournit une concentration en H_3O^+ non négligeable par rapport à celle produite par l'acide. Les concentrations en H_3O^+ et OH^- produites par l'eau seront notées x ($< 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ mol · L^{-1}).

	$C_{H_3O^+}$ (mol · L^{-1})	C_{OH^-} (mol · L^{-1})
$HCl\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow H_3O^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$	$1{,}00 \cdot 10^{-8}$	–
$H_2O\,(l) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + OH^-\,(aq)$	x	x
Après réaction :	$\mathbf{1{,}00 \cdot 10^{-8} + x}$	$\mathbf{x}$

Comme $K_w = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}$, il vient : $1{,}0 \cdot 10^{-14} = (1{,}00 \cdot 10^{-8} + x) \cdot x$

$\rightarrow x^2 + 1{,}00 \cdot 10^{-8} \cdot x - 1{,}0 \cdot 10^{-14} = 0$

La résolution de cette équation du second degré donne deux valeurs pour x :

$$9{,}51 \cdot 10^{-8} \text{ et } -1{,}05 \cdot 10^{-7} \text{ (à rejeter car } < 0)$$

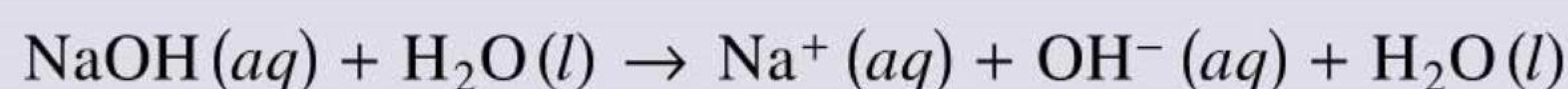
$\rightarrow [H_3O^+] = 1{,}00 \cdot 10^{-8} + x = 1{,}00 \cdot 10^{-8} + 9{,}51 \cdot 10^{-8} = 1{,}05 \cdot 10^{-7}$ mol · L^{-1}

$$pH = -\log\,[H_3O^+] = -\log\,(1{,}05 \cdot 10^{-7}) = 6{,}98$$

Le pH étant inférieur à 7,00, la solution est bien acide.

Base forte

Par exemple **NaOH**



$$NaOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow Na^+\,(aq) + OH^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

	C_{NaOH} (mol · L^{-1})	C_{Na^+} (mol · L^{-1})	C_{OH^-} (mol · L^{-1})
Départ	C_b	–	–
Après réaction	~ 0	C_b	C_b

Copyright © 2017 Dunod.

$$[OH^-] = C_b \rightarrow pOH = -\log [OH^-] = -\log C_b$$
$$pH = 14 - pOH$$

Le **pourcentage de dissociation** ou **degré d'ionisation, α**, de la base se calcule grâce à la relation :

$$\alpha = \frac{[OH^-]_{éq}}{C_b} \cdot 100\ \%$$

Dans le cas d'une base forte :

$$\alpha = \frac{C_b}{C_b} \cdot 100\ \% = 100\ \%$$

L'hydroxyde de sodium, en solution aqueuse, se dissocie à 100 %.

Exemple 1

Que vaut le pH d'une solution aqueuse de NaOH 0,040 $mol \cdot L^{-1}$?

NaOH est une base forte : $C_b = 0{,}040\ mol \cdot L^{-1} = [OH^-]$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (0{,}040) = 1{,}40$$
$$pH = 14{,}00 - 1{,}40 = 12{,}60$$

Exemple 2

Que vaut le pH d'une solution aqueuse de NaOH $1{,}00 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}$?

Comme NaOH est très dilué, on ne peut plus négliger l'autoprotolyse de l'eau qui fournit en effet une concentration en OH^- plus élevée que $1{,}00 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}$. Il faut, comme dans le cas de l'acide, sommer les deux contributions en OH^- :

	$C_{H_3O^+}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	C_{OH^-} ($mol \cdot L^{-1}$)
$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$	–	$1{,}00 \cdot 10^{-8}$
$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$	x	x
Après réaction :	$\boldsymbol{x}$	$\mathbf{1{,}00 \cdot 10^{-8} + x}$

Comme $K_w = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}$; $1{,}0 \cdot 10^{-14} = x \cdot (1{,}00 \cdot 10^{-8} + x)$

$\rightarrow x^2 + 1{,}00 \cdot 10^{-8} \cdot x - 1{,}0 \cdot 10^{-14} = 0$

La résolution de cette équation du second degré donne deux valeurs pour x :

$$9{,}51 \cdot 10^{-8} \text{ et } -1{,}05 \cdot 10^{-7} \text{ (à rejeter car } < 0)$$

$\rightarrow [OH^-] = 10^{-8} + x = 1{,}00 \cdot 10^{-8} + 9{,}51 \cdot 10^{-8} = 1{,}05 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$

$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1{,}05 \cdot 10^{-7}) = 6{,}98$

$$pH = 14{,}00 - 6{,}98 = 7{,}02$$

Le pH étant supérieur à 7,00, la solution est basique.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Calcul du pH des solutions d'acides faibles ou de bases faibles

Pour calculer la valeur du pH d'une solution d'un acide faible [par exemple CH_3COOH, acide éthanoïque (IUPAC) ou acide acétique (nom usuel)] ou d'une base faible [par exemple NH_3, ammoniac], il faut déterminer les concentrations en H_3O^+ et en OH^- **à l'équilibre**.

Sachant que l'ionisation n'est pas totale, seule une partie de l'acide ou de la base se trouve sous forme d'ions :

$$[H_3O^+]_{éq} \neq C_a \quad \text{et} \quad [OH^-]_{éq} \neq C_b$$

Acide faible : CH_3COOH



$$CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + CH_3COO^-\,(aq)$$

	C_{CH_3COOH} (mol·L⁻¹)	$C_{H_3O^+}$ (mol·L⁻¹)	$C_{CH_3COO^-}$ (mol·L⁻¹)
Départ	C_a	~ 0	~ 0
Après réaction	$C_a - x$	x	x

Exprimons la constante d'acidité de l'acide :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} = \frac{x \cdot x}{C_a - x}$$

Comme $x = [H_3O^+]_{éq}$, il vient :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{éq}^2}{C_a - [H_3O^+]_{éq}} \rightarrow [H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot \left(C_a - [H_3O^+]_{éq}\right)}$$

La résolution de l'équation du second degré : $[H_3O^+]_{éq}^2 + K_a \cdot [H_3O^+]_{éq} - K_a \cdot C_a = 0$ permet de trouver $[H_3O^+]_{éq} \rightarrow pH = -\log [H_3O^+]_{éq}$

Dans le cas où la concentration en H_3O^+ d'équilibre est très petite et négligeable devant C_a, cette équation peut se simplifier :

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a} \rightarrow pH = -\log [H_3O^+]_{éq}$$

Cette simplification repose sur une règle, appelée **règle des 5 %**. Elle est appliquée lorsque :

$$[H_3O^+]_{éq} < 5\ \%\ \text{de}\ C_a \quad \text{ou} \quad [H_3O^+]_{éq} < \frac{C_a}{20}$$

Copyright © 2017 Dunod.

Exemple 1

Que vaut le pH d'une solution aqueuse de CH_3COOH 0,020 mol·L^{-1} ?

$$C_a = 0{,}020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } K_a = 1{,}8\cdot 10^{-5}$$

Dans un premier temps, essayons la formule simplifiée et vérifions ensuite si l'approximation faite est valable :

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \times 0{,}020} = 6{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si on compare la valeur $6{,}0\cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1} à la valeur de la concentration initiale 0,020 mol·L^{-1}, on peut conclure qu'elle est effectivement négligeable :

$[H_3O^+]_{éq} < 5\ \% \cdot C_a \rightarrow 6{,}0\cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1} $< 0{,}05 \times 0{,}020$ mol·L^{-1} $= 1{,}0\cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}

$\rightarrow (C_a - [H_3O^+]_{éq}) \sim C_a$

L'approximation envisagée au départ est donc valable.

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (6{,}0\cdot 10^{-4}) = 3{,}22$$

Le degré d'ionisation de l'acide faible se calcule comme suit :

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{C_{CH_3COOH}} \cdot 100\ \% = \frac{6{,}0 \cdot 10^{-4}}{0{,}020} \times 100\ \% = 3{,}0\ \%$$

Cela signifie que seulement 3,0 % de l'acide s'ionise, les 97,0 % restants sont présents sous forme moléculaire.

Exemple 2

Que vaut le pH d'une solution aqueuse de CH_3COOH 0,0020 mol·L^{-1} ?

$$C_a = 0{,}0020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad K_a = 1{,}8\cdot 10^{-5}$$

Utilisons la formule simplifiée :

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \times 0{,}0020} = 1{,}9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[H_3O^+]_{éq} > 5\ \%$ de 0,0020 mol·L^{-1} (= $1{,}0\cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}). La formule simplifiée ne peut être utilisée car la règle des 5 % n'est pas respectée. L'équation du second degré doit être résolue :

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot \left(C_a - [H_3O^+]_{éq}\right)}$$

$$[H_3O^+]^2_{éq} + K_a \cdot [H_3O^+]_{éq} - K_a \cdot C_a = 0$$

$$[H_3O^+]^2_{éq} + 1{,}8 \cdot 10^{-5} \times [H_3O^+]_{éq} - 1{,}8 \cdot 10^{-5} \times 0{,}0020 = 0$$

$[H_3O^+]_{éq}$ peut prendre deux valeurs : $1{,}8\cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1} et $-2{,}0\cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1} (à rejeter car < 0).

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (1{,}8\cdot 10^{-4}) = 3{,}74$$

Remarque

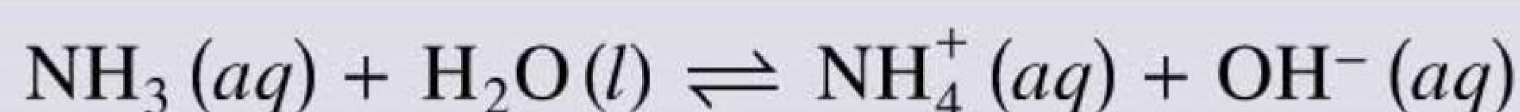
Dans de nombreux cas, l'utilisation de la formule simplifiée n'implique pas une erreur réellement significative sur le calcul du pH. Dans l'exemple 2 :

– formule simplifiée : pH = $-\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (1{,}9\cdot 10^{-4}) = 3{,}72$

– formule du second degré : pH = $-\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (1{,}8\cdot 10^{-4}) = 3{,}74$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Base faible : NH_3



$$NH_3\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons NH_4^+\,(aq) + OH^-\,(aq)$$

	C_{NH_3} (mol·L⁻¹)	$C_{NH_4^+}$ (mol·L⁻¹)	C_{OH^-} (mol·L⁻¹)
Départ	C_b	~ 0	~ 0
Après réaction	$C_b - x$	x	x

Exprimons la constante de basicité :

$$K_b = \frac{[NH_4^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[NH_3]_{éq}} = \frac{x \cdot x}{C_b - x}$$

Comme $x = [OH^-]_{éq}$, il vient :

$$K_b = \frac{[OH^-]^2_{éq}}{C_b - [OH^-]_{éq}} \rightarrow [OH^-]_{éq} = \sqrt{K_b \cdot \left(C_b - [OH^-]_{éq}\right)}$$

La résolution de l'équation du second degré : $[OH^-]^2_{éq} + K_b \cdot [OH^-]_{éq} - K_b \cdot C_b = 0$ permet de trouver $[OH^-]_{éq}$ et $pOH = -\log [OH^-]_{éq}$

$$pH = 14{,}00 - pOH$$

Dans le cas où la concentration en OH^- d'équilibre est très petite et négligeable devant C_b, cette équation se simplifie :

$$[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_b \cdot C_b} \quad \text{et} \quad pOH = -\log [OH^-]_{éq}$$

Cette simplification repose sur la **règle des 5 %** : $[OH^-]_{éq} < 5\ \%$ de C_b ou $[OH^-]_{éq} < \dfrac{C_b}{20}$

Exemple 1

Que vaut le pH d'une solution aqueuse de NH_3 0,040 mol·L⁻¹ ?

$C_b = 0{,}040$ mol·L⁻¹ et $K_a\,(NH_4^+) = 5{,}6 \cdot 10^{-10} \rightarrow K_b = \dfrac{K_w}{K_a} = \dfrac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{5{,}6 \cdot 10^{-10}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$

Par soucis de simplicité, essayons la formule simplifiée et vérifions *a posteriori* si l'approximation faite est valable :

$$[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \times 0{,}040} = 8{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si on compare cette valeur de $[OH^-]_{éq}$ à la concentration initiale (0,040 mol·L⁻¹), on peut conclure qu'elle est effectivement négligeable :

$[OH^-]_{éq} < 5\ \% \cdot C_b \rightarrow 8{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ $< 0{,}05 \times 0{,}040$ mol·L⁻¹ $= 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹

$\rightarrow (C_b - [OH^-]_{éq}) \sim C_b$

$$pOH = -\log [OH^-]_{éq} = -\log (8{,}5 \cdot 10^{-4}) = 3{,}07$$

$$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 3{,}07 = 10{,}93$$

Le degré d'ionisation de la base vaut :

$$\alpha = \frac{[OH^-]_{éq}}{C_{NH_3}} \cdot 100\ \% = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-4}}{0{,}040} \times 100\ \% = 2{,}1\ \%$$

Seulement 2,1 % de la base est sous forme d'ions, le reste de la base se trouve sous forme moléculaire. L'approximation, qui consiste à négliger $[OH^-]_{éq}$ devant C_b, est donc parfaitement justifiée.

Copyright © 2017 Dunod.

Exemple 2

Que vaut le pH d'une solution aqueuse de NH_3 0,0040 mol · L^{-1} ?

$$C_b = 0{,}0040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

Utilisons la formule simplifiée :

$$[\text{OH}^-]_{\text{éq}} = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \times 0{,}0040} = 2{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Théoriquement, la formule simplifiée ne peut être utilisée car la règle des 5 % n'est pas respectée : $[\text{OH}^-]_{\text{éq}} > 5$ % de 0,0040 mol · L^{-1} (= 2,0 · 10^{-4} mol · L^{-1}).

L'équation du second degré doit en toute rigueur être résolue :

$$[\text{OH}^-]_{\text{éq}} = \sqrt{K_b \cdot \left(C_b - [\text{OH}^-]_{\text{éq}}\right)}$$

$$[\text{OH}^-]^2_{\text{éq}} + K_b \cdot [\text{OH}^-]_{\text{éq}} - K_b \cdot C_b = 0$$

$$[\text{OH}^-]^2_{\text{éq}} + 1{,}8 \cdot 10^{-5} \times [\text{OH}^-]_{\text{éq}} - 1{,}8 \cdot 10^{-5} \times 0{,}0040 = 0$$

$[\text{OH}^-]_{\text{éq}}$ peut prendre deux valeurs : 2,6 · 10^{-4} mol · L^{-1} et –2,8 · 10^{-4} mol · L^{-1} (à rejeter car < 0).

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]_{\text{éq}} = -\log (2{,}6 \cdot 10^{-4}) = 3{,}59$$

$$\text{pH} = 14{,}00 - \text{pOH} = 14{,}00 - 3{,}59 = 10{,}41$$

Remarque

Comme pour les acides, l'utilisation de la formule simplifiée n'implique pas une erreur réellement significative sur le calcul du pOH. Dans l'exemple 2 :

– formule simplifiée : pOH = $-\log [\text{OH}^-]_{\text{éq}} = -\log (2{,}7 \cdot 10^{-4}) = 3{,}57$

– formule du second degré : pOH = $-\log [\text{OH}^-]_{\text{éq}} = -\log (2{,}6 \cdot 10^{-4}) = 3{,}59$

Fiche 11

Mélanges d'acides (ou de bases)

Jusqu'ici, nous n'avons traité que des solutions, contenant soit un acide, soit une base.

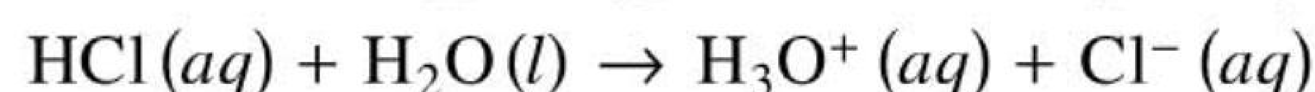
Nous allons maintenant considérer les mélanges, soit de deux acides forts, soit d'un acide fort et d'un acide faible.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exemple 1

Calculez le pH d'une solution aqueuse contenant du chlorure d'hydrogène à la concentration de 0,050 mol · L^{-1} et du nitrate d'hydrogène à la concentration de 0,050 mol · L^{-1}.

Les deux acides, de concentration C_{a1} et C_{a2}, sont forts $\rightarrow [H_3O^+] = C_a$



$$HCl\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow H_3O^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$



$$HNO_3\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow H_3O^+\,(aq) + NO_3^-\,(aq)$$

	$C_{HCl} + C_{HNO_3}$ (mol · L^{-1})	$C_{H_3O^+}$ (mol · L^{-1})	$C_{Cl^-} + C_{NO_3^-}$ (mol · L^{-1})
Départ	$C_{a1} + C_{a2}$	–	–
Après réaction	–	$C_{a1} + C_{a2}$	$C_{a1} + C_{a2}$

La concentration totale en ions $H_3O^+(aq)$ est de :

$$0{,}050 \text{ mol} \cdot L^{-1} + 0{,}050 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 0{,}100 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log\,[H_3O^+] = -\log 0{,}100 = 1{,}00$$

Exemple 2

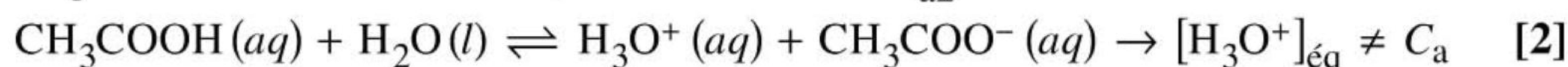
Calculez le pH d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène à la concentration de 0,010 mol · L^{-1} et d'acide acétique à la concentration de 0,050 mol · L^{-1}.

HCl est un acide fort, de concentration C_{a1} :



$$HCl\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow H_3O^+\,(aq) + Cl^-\,(aq) \rightarrow [H_3O^+] = C_a \qquad \textbf{[1]}$$

CH_3COOH est un acide faible, de concentration C_{a2} :



$$CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + CH_3COO^-\,(aq) \rightarrow [H_3O^+]_{éq} \neq C_a \qquad \textbf{[2]}$$

La concentration totale en ions $H_3O^+(aq)$ après avoir mélangé les deux acides ne peut plus être obtenue en sommant C_{a1} et C_{a2}. En effet, l'équilibre impliquant $CH_3COOH(aq)$ va être perturbé par l'addition des ions $H_3O^+(aq)$ provenant de la dissociation totale de l'acide fort. Ces derniers jouent le rôle d'ions communs et déplacent l'équilibre **[2]** vers la gauche en vertu du principe de Le Châtelier. Ils diminuent de ce fait le pourcentage d'ionisation de l'acide faible.

Établissons un tableau d'avancement pour l'acide faible :

	C_{CH_3COOH} (mol · L^{-1})	$C_{H_3O^+}$ (mol · L^{-1})	$C_{CH_3COO^-}$ (mol · L^{-1})
Départ	C_{a2}	C_{a1}	–
Après réaction	$C_{a2} - x$	$C_{a1} + x$	x

La constante d'acidité de CH_3COOH s'écrit :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} = \frac{x \cdot (C_{a1} + x)}{(C_{a2} - x)}$$

Comme $x = [H_3O^+]_{éq}$:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot \left(C_{a1} + [H_3O^+]_{éq}\right)}{\left(C_{a2} - [H_3O^+]_{éq}\right)}$$

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{\left(C_{a2} - [H_3O^+]_{éq}\right)}{\left(C_{a1} + [H_3O^+]_{éq}\right)}$$

Copyright © 2017 Dunod.

Exemple 2 (suite)

La résolution de cette équation fournira la concentration en $H_3O^+(aq)$ et permettra de calculer le pH.

$$[H_3O^+]_{éq} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{\left(0,050 - [H_3O^+]_{éq}\right)}{\left(0,010 + [H_3O^+]_{éq}\right)}$$

L'équation à résoudre est donc :

$$[H_3O^+]^2_{éq} + 1,00 \cdot 10^{-2} \times [H_3O^+]_{éq} - 9,0 \cdot 10^{-7} = 0$$

$[H_3O^+]_{éq}$ peut prendre deux valeurs : $8,90 \cdot 10^{-5}$ mol · L^{-1} et –0,010 mol · L^{-1} (à rejeter car < 0).

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (8,90 \cdot 10^{-5}) = 4,05$$

Remarque : Comme l'acide faible a un K_a relativement petit (voir fiche 10), on peut considérer que la concentration $[H_3O^+]_{éq}$ est négligeable devant C_{a2} et *a fortiori* devant C_{a1}.

L'équation $[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{\left(C_{a2} - [H_3O^+]_{éq}\right)}{\left(C_{a1} + [H_3O^+]_{éq}\right)}$ devient : $[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_{a2}}{C_{a1}}$

Dans notre cas : $[H_3O^+]_{éq} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{0,050}{0,010} = 9,00 \cdot 10^{-5}$ mol · L^{-1}

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (9,00 \cdot 10^{-5}) = 4,04$$

Remarque

Les mélanges de deux bases fortes ou d'une base forte et d'une base faible peuvent être traités de la même manière.

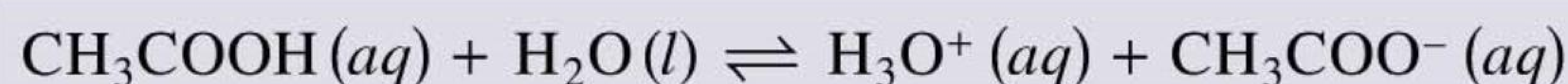
Fiche 12

Solutions tampon

Jusqu'ici, nous n'avons envisagé que des solutions aqueuses contenant un acide fort ou faible, une base forte ou faible. À présent, nous allons apprendre à calculer les concentrations à l'état d'équilibre de solutions formées d'un mélange d'un acide faible et de sa base faible conjuguée, ou d'une base faible et de son acide faible conjugué.

Une solution constituée d'un acide faible et de sa base faible conjuguée, dans des proportions égales ou proches, est appelée **solution tampon**. Elle possède des propriétés remarquables que nous étudierons plus loin (voir fiche 13).

Considérons l'équilibre qui implique un acide faible (CH_3COOH) et sa base faible conjuguée (CH_3COO^-) :



$$CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + CH_3COO^-\,(aq)$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Si on introduit, simultanément dans le milieu, des concentrations C_a de CH_3COOH et C_b de CH_3COO^- de grandeur similaire : $C_a \sim C_b$, il vient :

	C_{CH_3COOH} (mol · L^{-1})	$C_{CH_3COO^-}$ (mol · L^{-1})	$C_{H_3O^+}$ (mol · L^{-1})
Départ	C_a	C_b	~ 0
Après réaction	$C_a - x$	$C_b + x$	x

La constante d'acidité de CH_3COOH s'exprime :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} = \frac{(C_b + x) \cdot x}{(C_a - x)}$$

Comme $x = [H_3O^+]_{éq}$, il vient :

$$K_a = \frac{\left(C_b + [H_3O^+]_{éq}\right) \cdot [H_3O^+]_{éq}}{\left(C_a - [H_3O^+]_{éq}\right)}$$

$$[H_3O^+]_{éq} = \frac{K_a \cdot \left(C_a - [H_3O^+]_{éq}\right)}{\left(C_b + [H_3O^+]_{éq}\right)} \text{ et pH} = -\log [H_3O^+]_{éq}$$

Cette équation peut se simplifier dans certains cas.
Comme le mélange est constitué d'un acide faible et de sa base faible conjuguée et que ces composés sont peu dissociés :
$[H_3O^+]_{éq}$ est négligeable par rapport à C_a et C_b : $[H_3O^+]_{éq} <<< C_a$ et C_b
Dans ce cas, l'expression de $[H_3O^+]_{éq}$ devient :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Pour un mélange tampon, la concentration en H_3O^+ ne dépend que de la constante d'acidité (K_a) et du rapport des concentrations initiales de l'acide (C_a) et de sa base conjuguée (C_b).

Cette expression est souvent exprimée en logarithmes : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a}$ et porte le nom d'**équation de Henderson-Hasselbalch**.

Elle suppose que $[H_3O^+]_{éq} << C_a$ et C_b et que $[OH^-]_{éq} << C_b$ et C_a. C'est une des relations les plus importantes en biochimie.

Compte tenu des restrictions expliquées plus haut, cette équation n'est applicable que pour les solutions tampon où :

- le rapport C_b/C_a se situe entre 0,1 et 10, soit si pH = pK_a ± 1 ;
- les valeurs de C_a et C_b sont, au moins, 100 fois supérieures au K_a.

Un raisonnement équivalent peut être considéré pour l'équilibre impliquant une base faible et son acide faible conjugué mis simultanément en présence à des concentrations proches.

Dans ce cas : $\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{C_a}{C_b}$

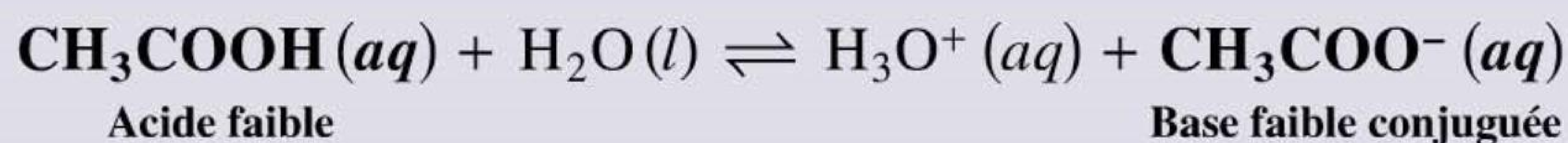
Copyright © 2017 Dunod.

Propriétés des solutions tampon

Les solutions tampon jouissent de propriétés remarquables et utiles.

Considérons 100 mL d'une solution aqueuse qui contient 0,500 mol·L^{-1} en CH_3COOH (acide faible) et 0,500 mol·L^{-1} en CH_3COO^- (base faible conjuguée).

Ces deux espèces sont impliquées dans l'équilibre :



$$\mathbf{CH_3COOH}\,(\boldsymbol{aq}) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + \mathbf{CH_3COO^-}\,(\boldsymbol{aq})$$

Acide faible **Base faible conjuguée**

$$n_{CH_3COOH} = C_{CH_3COOH} \cdot V_{\text{total de solution}} = 0,500 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 0,100 \text{ L} = 0,050 \text{ mol}$$

$$n_{CH_3COO^-} = C_{CH_3COO^-} \cdot V_{\text{total de solution}} = 0,500 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 0,100 \text{ L} = 0,050 \text{ mol}$$

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b} = K_a \cdot \frac{\dfrac{n_a}{V_{\text{total de solution}}}}{\dfrac{n_b}{V_{\text{total de solution}}}} = K_a \cdot \frac{n_a}{n_b}$$

$$[H_3O^+]_{éq} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{0,050}{0,050} = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log\,[H_3O^+]_{éq} = -\log\,(1,80 \cdot 10^{-5}) = 4,74$$

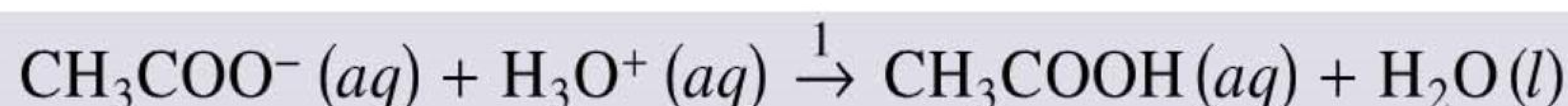
Addition d'acide à une solution tampon

Supposons que 2,0 mL d'une solution aqueuse d'HCl 1,0 mol·L^{-1} soient ajoutés aux 100 mL de la solution tampon.

La quantité de matière en HCl au départ, dans le milieu, est égale à :

$$n_{HCl} = C_{HCl} \cdot V_{HCl} = 1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

HCl va réagir avec la composante basique du tampon, selon l'équation ionique nette :



$$CH_3COO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \xrightarrow{1} CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l)$$

	$n_{CH_3COO^-}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	n_{CH_3COOH} **(mol)**
Départ	0,050	0,002	0,050
Après réaction	0,050 – 0,002 = 0,048	~ 0	0,050 + 0,002 = 0,052
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

La solution finale est un milieu tampon :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{n_a}{n_b} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{0,052}{0,048} = 1,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log\,[H_3O^+]_{éq} = -\log\,(1,95 \cdot 10^{-5}) = 4,71$$

On constate que la variation de pH est minime (3/100 d'unité).

1 Voir remarque page 208.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

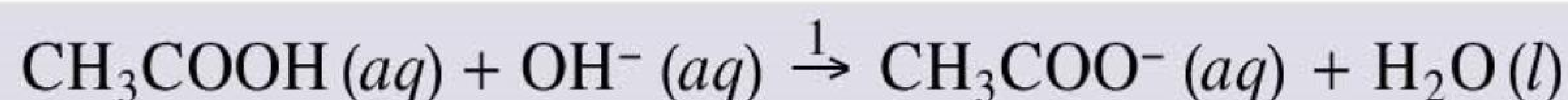
Addition de base à une solution tampon

Supposons que 2,0 mL d'une solution aqueuse de NaOH 1,00 mol · L^{-1} soient ajoutés aux 100 mL de la solution tampon.

La quantité de matière en NaOH au départ, dans le milieu, est égale à :

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 1{,}00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

NaOH va réagir avec la composante acide du tampon, selon l'équation ionique nette :



$$CH_3COOH\,(aq) + OH^-\,(aq) \xrightarrow{1} CH_3COO^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

	n_{CH_3COOH} (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{CH_3COO^-}$ (mol)
Départ	0,050	0,002	0,050
Après réaction	0,050 – 0,002 = 0,048	~ 0	0,050 + 0,002 = 0,052
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

La solution reste une solution tampon :

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = K_a \cdot \frac{n_a}{n_b} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \times \frac{0{,}048}{0{,}052} = 1{,}66 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
$$\text{pH} = -\log\,[H_3O^+]_{\text{éq}} = -\log\,(1{,}66 \cdot 10^{-5}) = 4{,}78$$

La variation de pH est à nouveau minime (4/100 d'unité).

Nous venons de démontrer par ces exemples qu'**une solution tampon s'oppose au changement de pH lors de l'ajout de petites quantités d'un acide ou d'une base fort(e)**.

Remarque

Si nous avions ajouté ces quantités respectives d'acide fort ou de base forte à 100 mL d'eau pure, le changement de pH aurait été beaucoup plus spectaculaire.

Partant du pH de l'eau pure fixé à 7,00 :

- l'addition de 0,02 mol · L^{-1} d'acide aurait donné :
  $\text{pH} = -\log\,[H_3O^+] = -\log 0{,}02 = 1{,}70 \rightarrow \Delta\text{pH} = 7{,}00 - 1{,}70 = 5{,}30$
- l'addition de 0,02 mol · L^{-1} en base aurait donné :
  $\text{pOH} = -\log\,[OH^-] = -\log 0{,}02 = 1{,}70$ et $\text{pH} = 14{,}00 - 1{,}70 = 12{,}30$
  $\rightarrow \Delta\text{pH} = 12{,}30 - 7{,}00 = 5{,}30$

Exemple

On prépare 200 mL de solution tampon en mélangeant du CH_3COOH et du CH_3COONa, de manière à ce que leurs concentrations respectives dans le milieu soient de 0,25 mol · L^{-1} et 0,20 mol · L^{-1}.

a) Quel est le pH de cette solution ?

b) Que vaut le pH de cette solution tampon si on lui ajoute 0,005 mol de NaOH(*aq*) ?

1 Voir remarque page 208.

Copyright © 2017 Dunod.

Exemple (suite)

a) Le mélange est constitué d'un acide faible et de sa base faible conjuguée, c'est-à-dire un mélange tampon :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b} \quad \text{et} \quad pH = -\log [H_3O^+]_{éq}$$

avec C_a = concentration en CH_3COOH au départ = 0,25 mol·L^{-1}

C_b = concentration en CH_3COO^- au départ = 0,20 mol·L^{-1}

$$[H_3O^+]_{éq} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{0,25}{0,20} = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (2,25 \cdot 10^{-5}) = 4,65$$

b) En ajoutant du NaOH(*aq*), on va faire réagir la composante acide du tampon selon la réaction : $CH_3COOH\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow CH_3COO^-\,(aq) + H_2O\,(l)$

La quantité de matière en NaOH(*aq*) au départ, dans le milieu, est égale à $n_{NaOH} = 0,005$ mol.

Les quantités de matière en $CH_3COOH(aq)$ et $CH_3COO^-(aq)$ au départ, dans le milieu, sont respectivement égales à :

$$n_{CH_3COOH} = C_{CH_3COOH} \cdot V_{CH_3COOH} = 0,25 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 200,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,050 \text{ mol}$$

$$n_{CH_3COO^-} = C_{CH_3COO^-} \cdot V_{CH_3COO^-} = 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 200,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,040 \text{ mol}$$

	n_{CH_3COOH} (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{CH_3COO^-}$ (mol)
Départ	0,050	0,005	0,040
Après réaction	0,050 – 0,005 = 0,045	~ 0	0,040 + 0,005 = 0,045
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

$$[H_3O^+]_{éq} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{0,045}{0,045} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,74$$

La variation de pH est cette fois de 9/100 d'unité.

Remarque

Pour préparer une solution tampon, on peut soit :

- mélanger l'acide faible **HA(*aq*)** et sa base faible conjuguée **A⁻(*aq*)** en proportions équivalentes ;
- faire réagir l'acide faible (en excès) avec une quantité inférieure de base forte :



$$\mathbf{HA}\,(aq) + NaOH\,(aq) \rightarrow \mathbf{A^-}\,(aq) + Na^+\,(aq) + H_2O\,(l)$$

- faire réagir la base faible conjuguée (en excès) avec une quantité inférieure d'acide fort :



$$\mathbf{A^-}\,(aq) + HCl\,(aq) \rightarrow \mathbf{HA}\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

de manière, dans les deux derniers cas, à garder les espèces conjuguées **HA(*aq*)/A⁻(*aq*)** dans le milieu.

Pour qu'une solution tampon fonctionne de manière optimale, il faut que la quantité d'acide faible et de base faible dans la solution soit considérablement plus grande (C_a et $C_b > 0,1$ mol·L^{-1}) que les additions d'acides ou de bases forts qu'il faut compenser. Il faut également que les concentrations en acide faible et base faible soient similaires ($C_a \sim C_b$) de manière à pouvoir absorber les variations acide ou basique de la même façon. La zone de pH à l'intérieur de laquelle une solution tampon est efficace se situe à plus ou moins une unité de pH de chaque côté de la valeur du pK_a de l'acide faible.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Conditions pour avoir un tampon efficace : $pH = pK_a \pm 1$ et C_a et $C_b \geqslant 0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$

Les solutions tampon ont une importance considérable d'un point de vue biologique, dans le plasma sanguin et les fluides corporels. Toutes les réactions enzymatiques sont en effet extrêmement sensibles au pH. Dans le cas des protéines, un changement de pH important peut conduire à la dénaturation de celles-ci avec pour corollaire une perte d'activité enzymatique. Il est donc important que le pH reste constant.

Le pH du sang est de 7,40. Le couple tampon qui assure le maintien du pH autour de cette valeur est le couple $CO_2(aq)/HCO_3^-(aq)$ (voir fiche 19).

Dans les fluides cellulaires, un des couples tampon impliqué est $H_2PO_4^-(aq)/HPO_4^{2-}(aq)$.

Le pH intracellulaire est variable d'un tissu à l'autre, mais proche de 7,00.

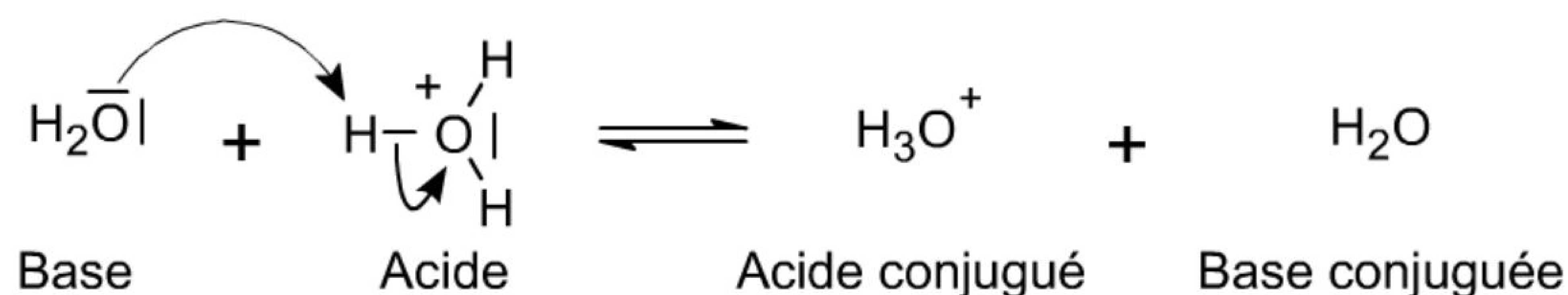
Quelques protéines plasmatiques peuvent aussi agir comme couple tampon.

Fiche 14

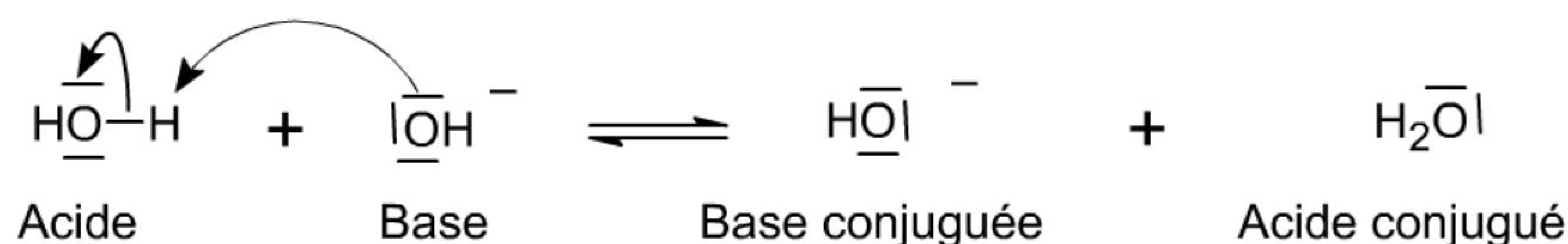
Calcul du pH d'une solution amphotère

Un **ampholyte** est une espèce (molécule ou ion) qui peut se comporter, soit comme un acide, soit comme une base en milieu aqueux.

En milieu aqueux basique, un ampholyte se comportera comme un acide. En milieu aqueux acide, un ampholyte se comportera comme une base.



H_2O est un ampholyte : en présence d'un acide, il joue le rôle d'accepteur de proton, donc de base.



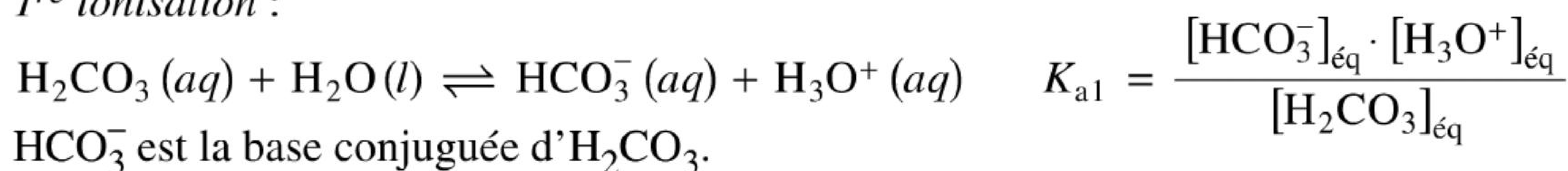
H_2O est un ampholyte : en présence d'une base, il joue le rôle de donneur de proton, donc d'acide.

Une solution contenant un ampholyte est dite **amphotère**.

Un exemple classique d'ampholyte est l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-. HCO_3^- est en effet la base conjuguée d'H_2CO_3 et l'acide conjugué de CO_3^{2-}. Une solution contenant cet ion sera amphotère.

Si on veut calculer le pH d'une solution amphotère d'HCO_3^-, il faut considérer les deux équilibres, **dans lesquels l'ion est impliqué**, à savoir :

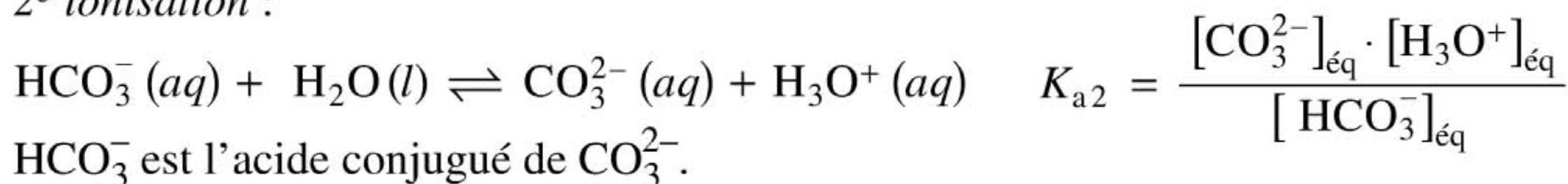
1re ionisation :



$$H_2CO_3\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad K_{a1} = \frac{[HCO_3^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[H_2CO_3]_{éq}}$$

HCO_3^- est la base conjuguée d'H_2CO_3.

Copyright © 2017 Dunod.



2^e *ionisation* :

$$HCO_3^- \,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HCO_3^-]_{éq}}$$

HCO_3^- est l'acide conjugué de CO_3^{2-}.

Si on somme ces deux équations, on obtient :



$$H_2CO_3\,(aq) + 2\,H_2O\,(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}\,(aq) + 2\,H_3O^+\,(aq)$$

La constante d'équilibre de cette réaction est égale à :

$$K_{éq} = K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}]_{éq} \cdot [H_3O^+]^2_{éq}}{[H_2CO_3]_{éq}}$$

Comme la substance amphotère est en milieu neutre (dans l'eau), elle peut se comporter comme un acide ou comme une base et on peut faire l'approximation que les quantités d'H_2CO_3 et de CO_3^{2-} formées sont équivalentes :

$$[H_2CO_3]_{éq} \approx [CO_3^{2-}]_{éq}$$

Après simplification :

$$K_{éq} = [H_3O^+]^2_{éq} = K_{a1} \cdot K_{a2}$$
$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$
$$pH = -\log\,[H_3O^+]_{éq}$$

ou

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

Fiche 15

Équivalence et courbes de titrage acido-basique

Un titrage acido-basique est une opération qui consiste à ajouter progressivement à une certaine quantité d'acide (de base) de concentration inconnue, de petites quantités de base (d'acide) de concentration connue, jusqu'à ce que les réactifs soient en proportions stœchiométriques c'est-à-dire jusqu'à ce que l'équivalence soit atteinte. L'objectif d'un titrage acido-basique est de déterminer la concentration inconnue de l'acide (ou de la base).

À l'équivalence, pour la réaction « a Acide + b Base → Produits » :

$$\frac{1}{a}\,n_{acide} = \frac{1}{b}\,n_{base}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

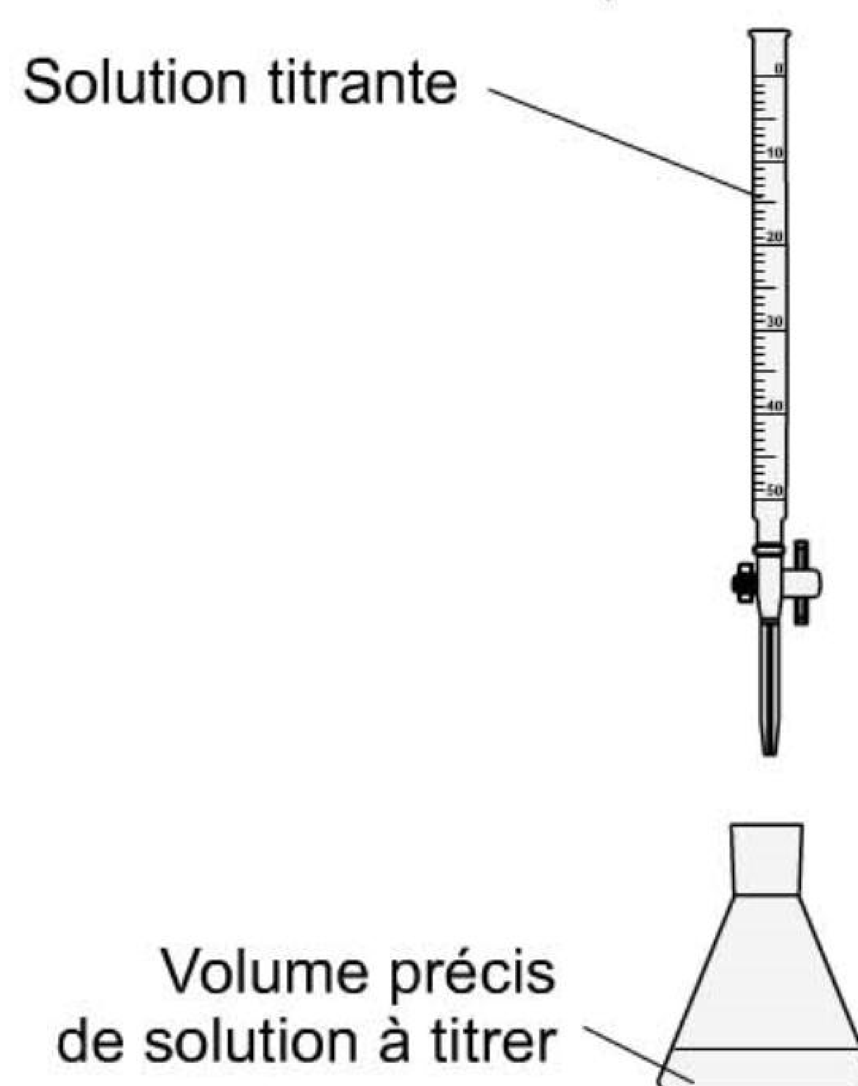
Titrage classique

Dans un titrage volumétrique, l'instrument de mesure est la **burette** : un tube gradué (de volume total déterminé avec précision) muni d'un robinet d'arrêt conçu pour débiter des quantités d'agent titrant précises.

Pour réaliser un titrage correctement :

• Un volume précis de solution (de concentration inconnue) à titrer est placé dans une fiole conique et quelques gouttes d'un indicateur coloré judicieusement choisi (voir fiche 18) sont ajoutées à la solution.

• La burette est remplie de la solution titrante (de concentration connue).



• Le contenu de la burette est ensuite délivré progressivement jusqu'à ce que l'équivalence soit atteinte : $\frac{1}{a} n_{acide} = \frac{1}{b} n_{base} \rightarrow \frac{1}{a} C_{acide} \cdot V_{acide} = \frac{1}{b} C_{base} \cdot V_{base}$

Comme le volume de la solution d'acide, la concentration de la solution de base et le volume de la solution de base sont connus, on peut déterminer C_{acide}, la concentration inconnue de la solution d'acide :

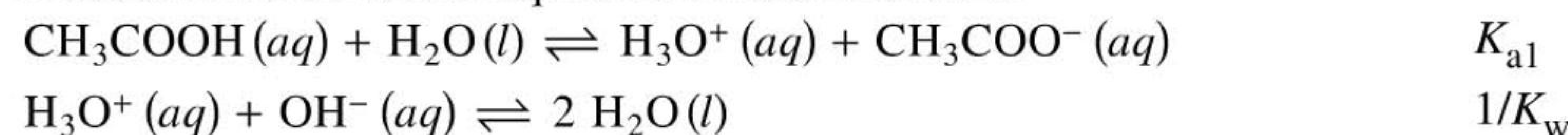
$$C_{acide} = \frac{a}{b} \cdot \frac{C_{base} \cdot V_{base}}{V_{acide}}$$

Remarque

Comme l'agent titrant est une base forte (ou un acide fort), la réaction de titrage est une réaction totale (→).

Exemple :  $CH_3COOH\,(aq) + NaOH\,(aq) \rightarrow Na^+\,(aq) + CH_3COO^-\,(aq) + H_2O\,(l)$

Calculons la constante d'équilibre de cette réaction :



$CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + CH_3COO^-\,(aq)$ $\quad K_{a1}$

$H_3O^+\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightleftharpoons 2\ H_2O\,(l)$ $\quad 1/K_w$



$CH_3COOH\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow CH_3COO^-\,(aq) + H_2O\,(l)$ $\quad K_{éq}$

$$K_{éq} = K_{a1} \cdot \frac{1}{K_w} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{1}{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^{9}$$

→ la réaction de titrage est une réaction totale.

Par conséquent, l'équation ionique nette de la réaction s'écrit :



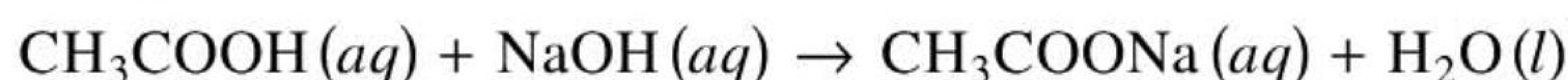
$$CH_3COOH\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow CH_3COO^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

Copyright © 2017 Dunod.

Exemple 1

On titre 20,0 mL d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque (CH_3COOH) de concentration inconnue par du NaOH(*aq*) 0,10 mol · L^{-1}. L'équivalence est obtenue après addition de 25,3 mL de NaOH(*aq*). Quelle est la concentration molaire de la solution d'acide de départ ?

L'équation du titrage est :



$$CH_3COOH\,(aq) + NaOH\,(aq) \rightarrow CH_3COONa\,(aq) + H_2O\,(l)$$

À l'équivalence : $n_{CH_3COOH} = n_{NaOH}$

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 25,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{CH_3COOH} = 2,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = C_{CH_3COOH} \cdot V_{CH_3COOH}$$

$$2,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = C_{CH_3COOH} \times 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$C_{CH_3COOH} = 0,126 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Exemple 2

Quel volume de solution d'HCl(*aq*) 0,20 mol · L^{-1} doit-on délivrer à la burette, pour neutraliser 25,0 mL d'une solution aqueuse de NaOH 0,40 mol · L^{-1} ?

L'équation du titrage est : $HCl\,(aq) + NaOH\,(aq) \rightarrow NaCl\,(aq) + H_2O\,(l)$

À l'équivalence : $n_{HCl} = n_{NaOH}$

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,40 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 25,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,010 \text{ mol}$$

$$n_{HCl} = 0,010 \text{ mol} = C_{HCl} \cdot V_{HCl}$$

$$0,010 \text{ mol} = 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times V_{HCl}$$

$$V_{HCl} = 50,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

Exemple 3

On titre 40,0 mL d'une solution aqueuse de sulfate d'hydrogène de concentration inconnue par du NaOH(*aq*) 0,20 mol · L^{-1}. La neutralisation est obtenue après addition de 23,8 mL de NaOH(*aq*). Quelle est la concentration molaire de la solution d'acide de départ ?

L'équation du titrage est : $H_2SO_4\,(aq) + 2\ NaOH\,(aq) \rightarrow Na_2SO_4\,(aq) + 2\ H_2O\,(l)$

À l'équivalence : $n_{H_2SO_4} = \frac{1}{2}\, n_{NaOH}$

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 23,8 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{H_2SO_4} = \frac{1}{2}\, n_{NaOH} = \frac{1}{2} \times 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{H_2SO_4} = C_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4}$$

$$2,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = C_{H_2SO_4} \times 40,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$C_{H_2SO_4} = 0,060 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

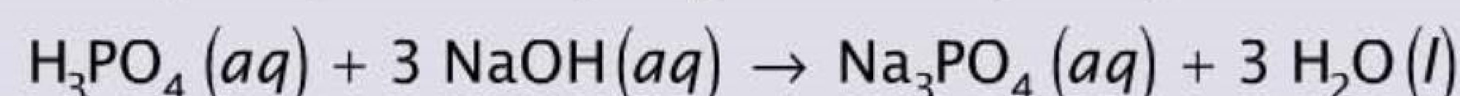
Conseil méthodologique

Attention à ne pas choisir la voie de la facilité !

Travaillez toujours en termes de quantité de matière (mol).

La formule $C_{acide} \cdot V_{acide} = C_{base} \cdot V_{base}$ n'est valable **QUE** si les coefficients stœchiométriques de l'acide et de la base sont identiques dans l'équation.

Si les coefficients stœchiométriques sont différents, il **FAUT** travailler en nombres de moles. Il est donc conseillé de traduire l'équivalence en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction.
Pour la réaction entre le phosphate d'hydrogène et l'hydroxyde de sodium :



$$H_3PO_4(aq) + 3\ NaOH(aq) \rightarrow Na_3PO_4(aq) + 3\ H_2O(l)$$

À l'équivalence : $n_{acide} = \frac{1}{3} n_{base}$ dès lors, $C_{acide} \cdot V_{acide} = \frac{1}{3} C_{base} \cdot V_{base}$

Titrage potentiométrique

On peut aussi calculer le pH après chaque addition de solution titrante à la solution de départ, lorsque son volume et sa concentration sont connus. Ensuite, une courbe de titrage peut être tracée en portant le pH (mesuré à l'aide d'un pH-mètre) en fonction du volume de solution titrante ajoutée.

Grâce à cette courbe, on peut obtenir, avec précision, le point d'équivalence. Nous allons comparer, à titre d'exemple, les courbes obtenues pour le titrage d'un acide fort par une base forte à celui du titrage d'un acide faible par une base forte (voir fiches 16 et 17).

Remarque

Le pH-mètre est une pile galvanique composée d'une électrode de référence qui peut être au calomel (sel de mercure Hg_2Cl_2) saturée en KCl ou autre (Ag(*s*)/AgCl(*s*)) et d'une électrode indicatrice de verre combinée, sensible aux variations de concentration en ions H_3O^+. Le titrage réalisé à l'aide d'un pH-mètre est un titrage potentiométrique.

Fiche 16

Courbe de titrage d'un acide fort par une base forte

Pour tracer une courbe de titrage, on doit calculer le pH de la solution à chaque addition d'agent titrant.

La courbe est caractérisée par quatre zones importantes :

- le pH au départ ;
- le pH avant l'équivalence ;
- le pH à l'équivalence ;
- le pH après l'équivalence.

Pour tracer une courbe précise, plusieurs points doivent être calculés dans les zones avant et après l'équivalence. Pour choisir les points judicieusement, le volume d'acide (ou de base) nécessaire pour atteindre l'équivalence doit être calculé au préalable.

N.B. : Plus les points calculés seront nombreux, plus la courbe sera précise.

Nous ne choisirons cependant, à titre d'exemple, qu'un seul point par zone.

Copyright © 2017 Dunod.

Titrons 20,0 mL d'HCl(*aq*) 0,10 mol · L^{-1} par NaOH(*aq*) 0,10 mol · L^{-1}

Lors de ce titrage, HCl réagit avec NaOH selon l'équation moléculaire :



$$HCl\,(aq) + NaOH\,(aq) \rightarrow NaCl\,(aq) + H_2O\,(l)$$

• Selon la stœchiométrie de la réaction, *à l'équivalence* :

$$n_{NaOH} = n_{HCl\ départ} = C_{HCl\ départ} \cdot V_{HCl\ départ} = 0{,}10\ mol \cdot L^{-1} \times 20{,}0 \cdot 10^{-3}\ L = 2{,}00 \cdot 10^{-3}\ mol$$

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \rightarrow V_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{C_{NaOH}} = \frac{2{,}00 \cdot 10^{-3}\ mol}{0{,}10\ mol \cdot L^{-1}} = 20{,}0 \cdot 10^{-3}\ L$$

… soit après ajout de 20,0 mL de NaOH(*aq*) :

	n_{HCl} (mol)	n_{NaOH} (mol)	n_{NaCl} (mol)
Départ	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	–	Sel neutre

Après réaction, on trouve, dans le milieu, un sel neutre (NaCl) et de l'eau (voir fiche 7).

Les ions (Na^+ et Cl^-) n'auront aucune influence sur le pH de l'eau pure, qui restera à 7,00 à l'équivalence.

Remarque

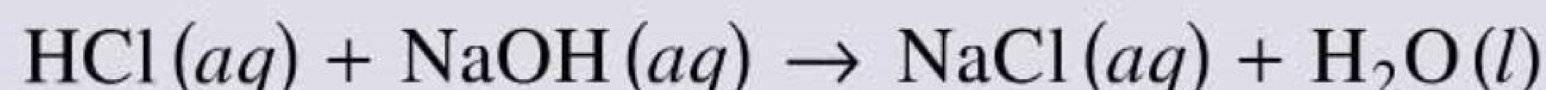
Les ions Na^+ et Cl^- sont, dans ce cas-ci, des ions spectateurs, présents dans le milieu et assurant l'électroneutralité de celui-ci.

• *Au départ*, on dispose de 20,0 mL d'HCl(*aq*) 0,10 mol·L^{-1}

Comme il n'y a pas encore eu de NaOH(*aq*) ajouté et que l'acide est fort :

$$[H_3O^+] = C_a = 0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$$
$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0{,}10 = 1{,}00$$

• *Avant l'équivalence*, après ajout de 5,0 mL de NaOH(*aq*) par exemple :



$$HCl\,(aq) + NaOH\,(aq) \rightarrow NaCl\,(aq) + H_2O\,(l)$$

	n_{HCl} (mol)	n_{NaOH} (mol)	n_{NaCl} (mol)
Départ	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$5{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 0{,}50 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$2{,}00 \cdot 10^{-3} - 0{,}50 \cdot 10^{-3} = 1{,}50 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$0{,}50 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Acide fort	–	Sel neutre

Après réaction, il y a, dans le milieu, un excès d'acide fort (HCl), un sel neutre (NaCl) et de l'eau (voir fiche 7).

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$[H_3O^+] = C_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{1,50 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{(20,0 + 5,0) \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 0,060\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0,060 = 1,22$$

• *Après l'équivalence*, après ajout de 25,0 mL de NaOH(*aq*) par exemple :

	n_{HCl} (mol)	n_{NaOH} (mol)	n_{NaCl} (mol)
Départ	$20,0 \cdot 10^{-3} \times 0,10$ $= 2,00 \cdot 10^{-3}$	$25,0 \cdot 10^{-3} \times 0,10$ $= 2,50 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	$2,50 \cdot 10^{-3} - 2,00 \cdot 10^{-3}$ $= 0,50 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	Base forte	Sel neutre

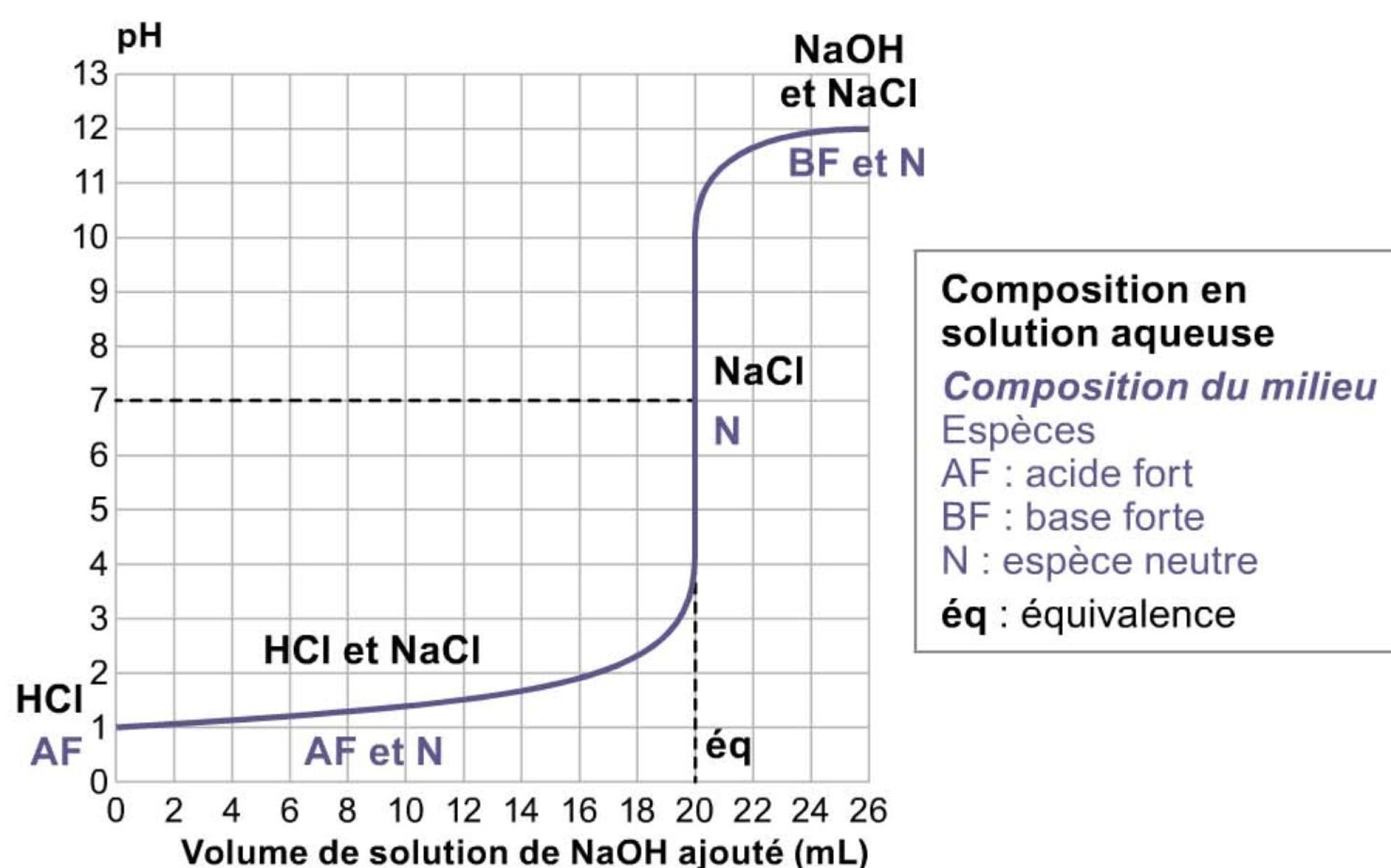
Le milieu contient un excès de base forte (NaOH), un sel neutre (NaCl) et de l'eau.

$$[OH^-] = C_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{0,50 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{(20,0 + 25,0) \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 0,011\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,011 = 1,95$$

$$pH = 14,00 - pOH = 12,05$$

Sur la base de ces calculs, on peut tracer la courbe suivante :

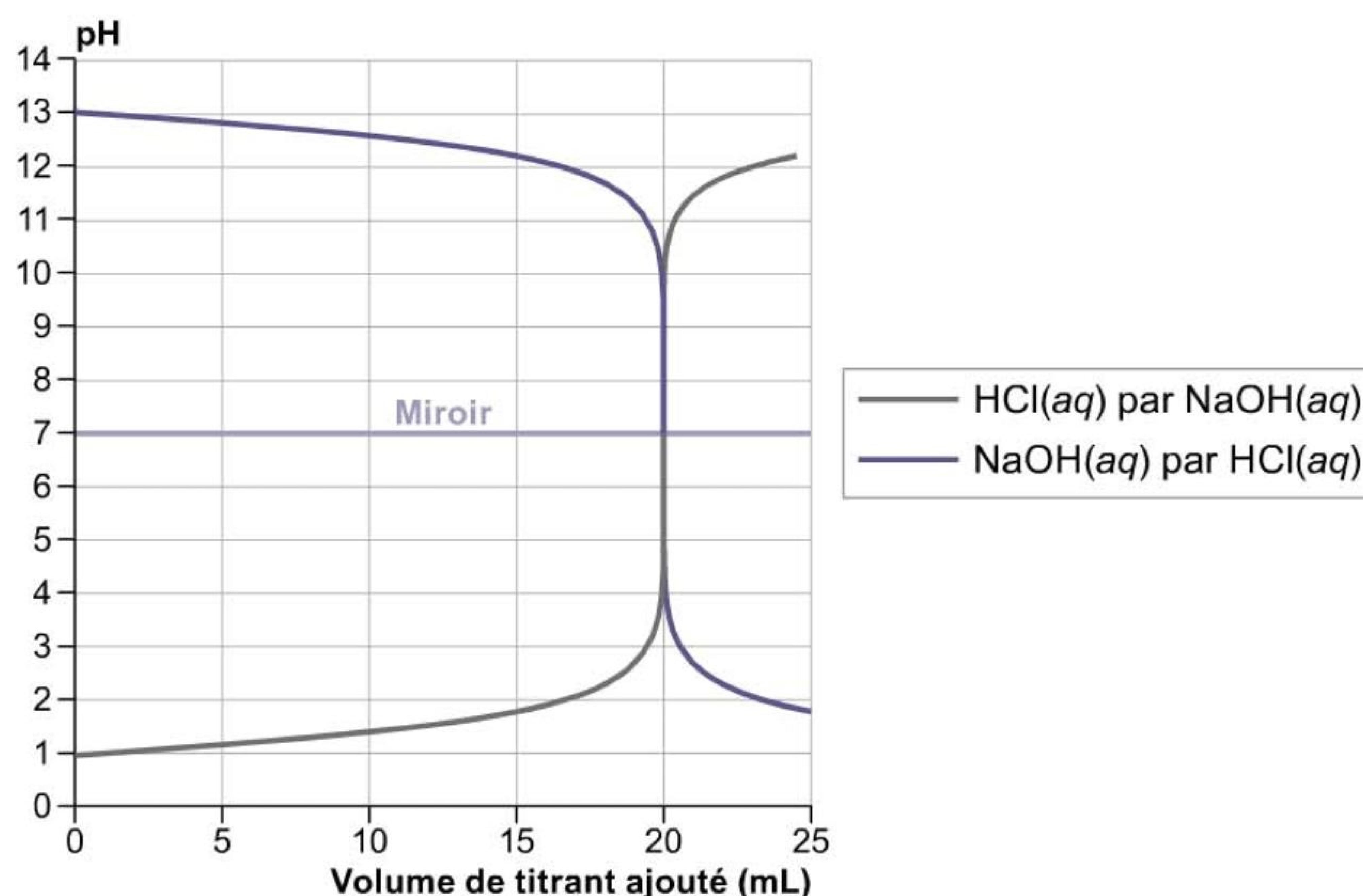


La caractéristique la plus frappante d'une courbe de titrage d'un acide fort par une base forte est le changement brusque de pH au voisinage du point d'équivalence, qui se situe à un pH = 7,00 (on parle de « saut de pH », celui-ci couvre plusieurs unités).

Copyright © 2017 Dunod.

Remarque

La courbe de titrage d'une base forte par un acide fort [par exemple NaOH(*aq*) par HCl(*aq*)] est l'image dans le miroir de la courbe de titrage d'un acide fort par une base forte [par exemple HCl(*aq*) par NaOH(*aq*)] **:**



Fiche 17

Courbe de titrage d'un acide faible par une base forte

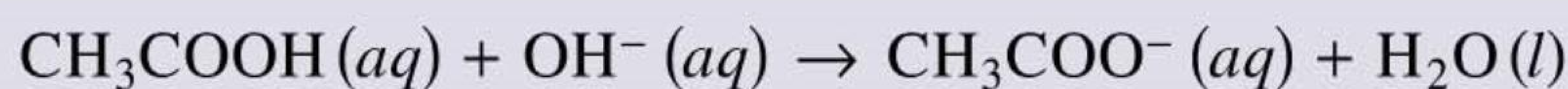
La courbe de titrage d'un acide faible par une base forte est également caractérisée par quatre zones importantes :

- le pH au départ ;
- le pH avant l'équivalence ;
- le pH à l'équivalence ;
- le pH après l'équivalence.

Titrons 20,0 mL de CH_3COOH(*aq*) 0,10 mol · L^{-1} par NaOH(*aq*) 0,10 mol · L^{-1}

• Pour choisir les points à calculer, calculons d'abord le volume de base nécessaire pour atteindre l'équivalence.

Lors de ce titrage, NaOH réagit avec CH_3COOH selon l'équation ionique nette :



$$CH_3COOH\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow CH_3COO^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

Selon la stœchiométrie de la réaction, *à l'équivalence* :

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{CH}_3\text{COOH départ}} = C_{\text{CH}_3\text{COOH départ}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH départ}}$$
$$= 0{,}10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \rightarrow V_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{C_{NaOH}} = \frac{2,00 \cdot 10^{-3}\ mol}{0,10\ mol \cdot L^{-1}} = 20,0 \cdot 10^{-3}\ L$$

… soit après ajout de 20,0 mL de NaOH :

	n_{CH_3COOH} (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{CH_3COO^-}$ (mol)
Départ	$20,0 \cdot 10^{-3} \times 0,10$ $= 2,00 \cdot 10^{-3}$	$20,0 \cdot 10^{-3} \times 0,10$ $= 2,00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$2,00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	–	Base faible

On trouve dans le milieu, après réaction, une base faible (CH_3COO^-) et de l'eau.

$$[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_b}$$

$$C_b = \frac{n_{CH_3COO^-}}{V_{total\ de\ solution}} = \frac{2,00 \cdot 10^{-3}\ mol}{(20,0 + 20,0) \cdot 10^{-3}\ L} = 0,050\ mol \cdot L^{-1}$$

$$[OH^-]_{éq} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \times 0,050} = 5,27 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée dans ce cas, car la règle des 5 % est respectée : $[OH^-]_{éq} < 5$ % de 0,05 $mol \cdot L^{-1}$ (= $2,50 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$)

$$pOH = -\log [OH^-]_{éq} = -\log (5,27 \cdot 10^{-6}) = 5,28$$
$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 5,28 = 8,72$$

Le point d'équivalence se situe en milieu basique.

• *Au départ*, on dispose de 20,0 mL de CH_3COOH(*aq*) 0,10 $mol \cdot L^{-1}$.
L'acide est faible : $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (voir table 6 des tables de constantes)

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \times 0,10} = 1,34 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :
$[H_3O^+]_{éq} < 5$ % de 0,10 $mol \cdot L^{-1}$ (= $5,00 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$)

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (1,34 \cdot 10^{-3}) = 2,87$$

• *Avant l'équivalence*, après ajout de 5,0 mL de NaOH(*aq*) par exemple :

	n_{CH_3COOH} (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{CH_3COO^-}$ (mol)
Départ	$20,0 \cdot 10^{-3} \times 0,10$ $= 2,00 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3} \times 0,10$ $= 0,50 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$2,00 \cdot 10^{-3} - 0,50 \cdot 10^{-3}$ $= 1,50 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$0,50 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Après réaction, le milieu est une solution tampon puisqu'il contient à la fois un acide faible (CH_3COOH) et sa base faible conjuguée (CH_3COO^-) en quantités comparables :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Copyright © 2017 Dunod.

Comme le volume total de solution est le même pour l'acide et la base, cette relation peut se simplifier et s'écrire :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{n_a}{n_b}$$

$$[H_3O^+]_{éq} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \times \frac{1{,}50 \cdot 10^{-3}}{0{,}50 \cdot 10^{-3}} = 5{,}40 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (5{,}40 \cdot 10^{-5}) = 4{,}27$$

• *Au-delà de l'équivalence*, après ajout de 25,0 mL de NaOH(*aq*) par exemple :

	n_{CH_3COOH} (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{CH_3COO^-}$ (mol)
Départ	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$25{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 2{,}50 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	$2{,}50 \cdot 10^{-3} - 2{,}00 \cdot 10^{-3} = 0{,}50 \cdot 10^{-3}$	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	Base forte	Base faible

Le milieu contient un excès de base forte (OH^-) et une base faible (CH_3COO^-).

La quantité d'OH^- produite par la base faible est très petite et peut, dès lors, être négligée par rapport aux OH^- provenant de NaOH en excès (voir fiche 11).

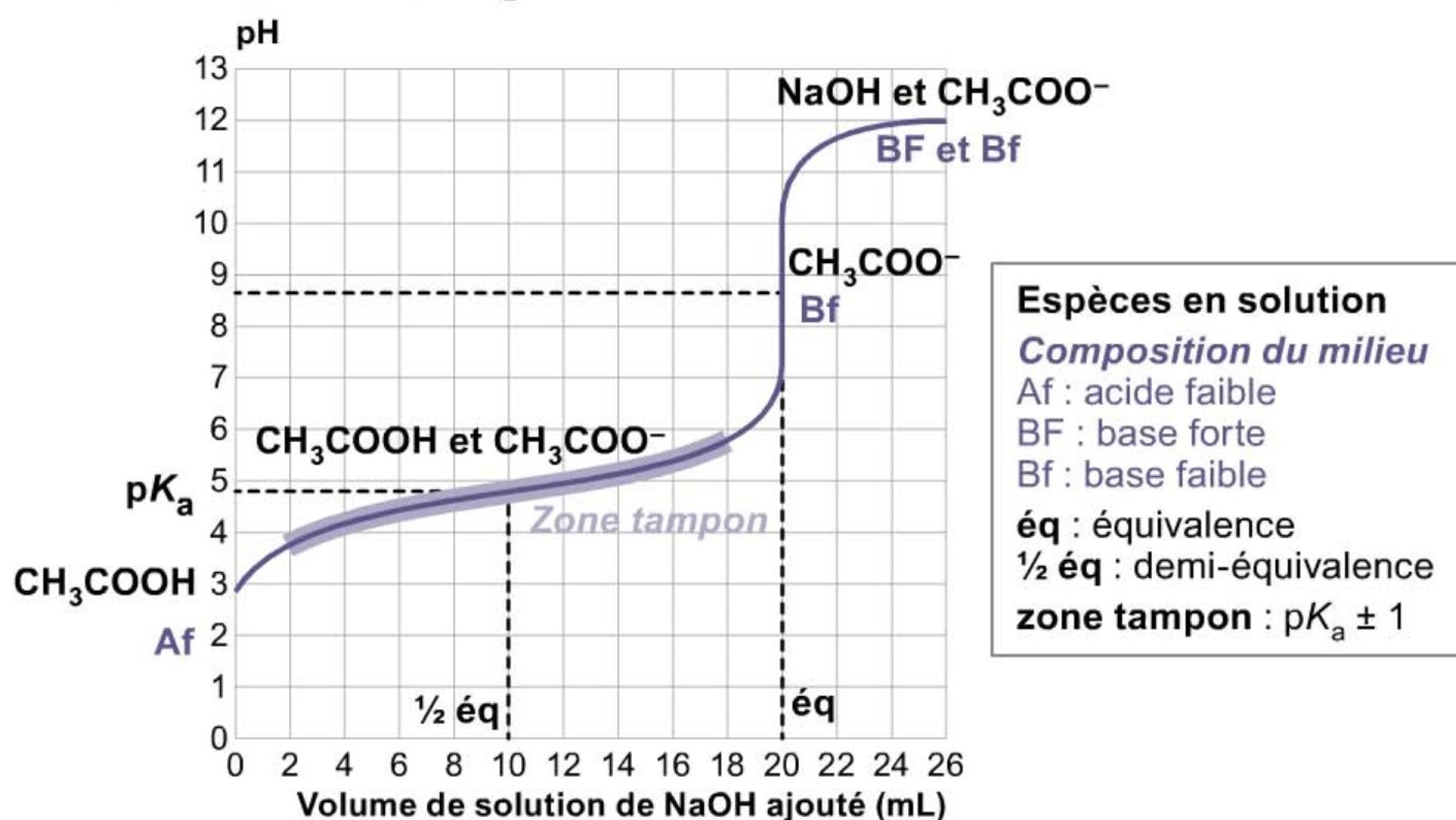
Seuls les OH^- provenant de la base forte sont pris en compte :

$$[OH^-] = C_{OH^-} = \frac{n_{OH^-}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{0{,}50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(20{,}0 + 25{,}0) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0{,}011 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0{,}011 = 1{,}95$$

$$pH = 14{,}00 - pOH = 12{,}05$$

Sur la base de ces calculs, on peut tracer la courbe suivante :



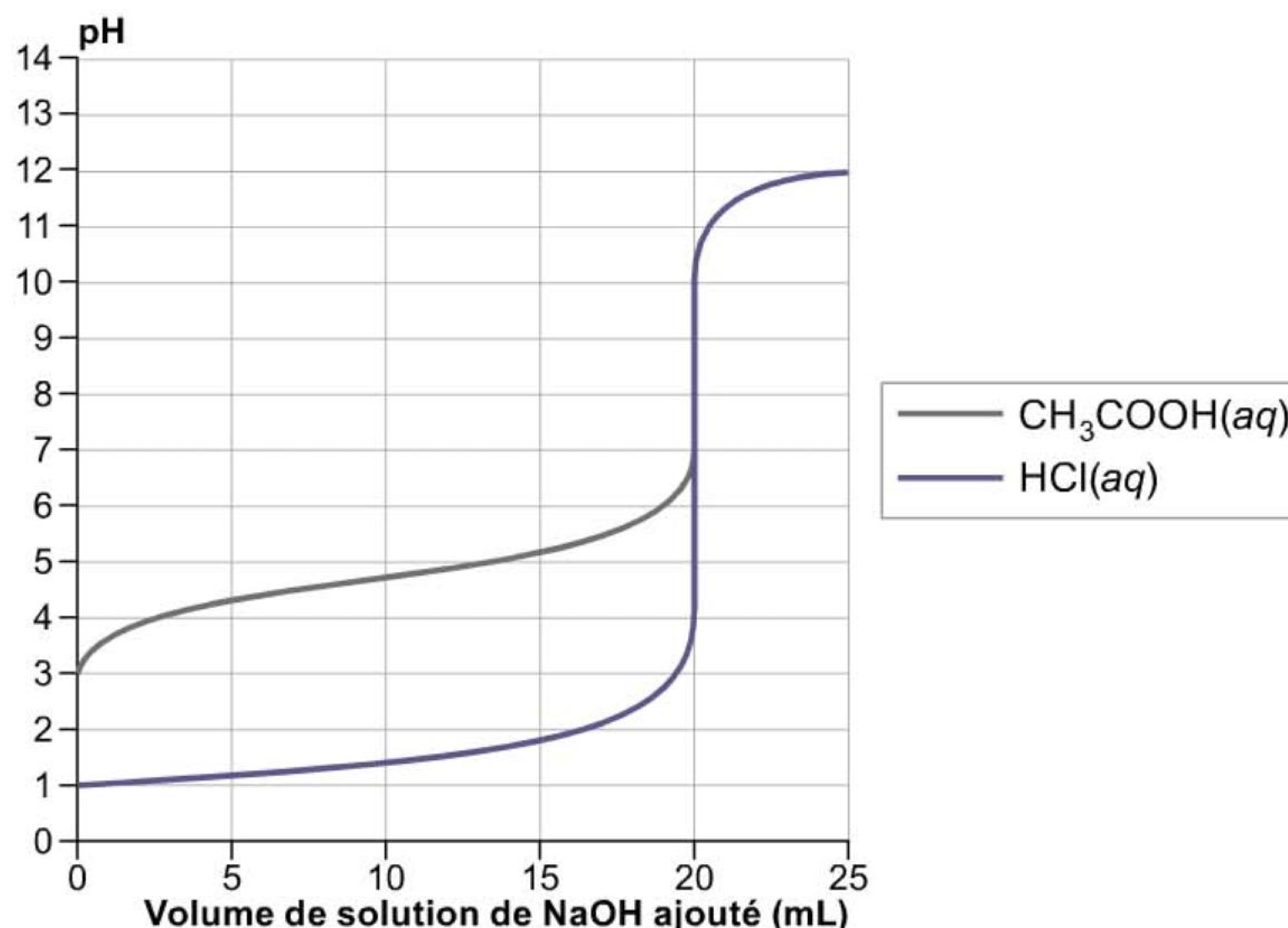
Dans le cas du titrage d'un acide faible par une base forte, le pH change plus lentement avant l'équivalence. À l'équivalence, le pH est supérieur à 7,00. Notons qu'à la demi-équivalence, c'est-à-dire après l'ajout de la moitié du volume de base forte nécessaire pour atteindre l'équivalence, $C_a = C_b$. Comme $pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$, $pH = pK_a$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Remarque

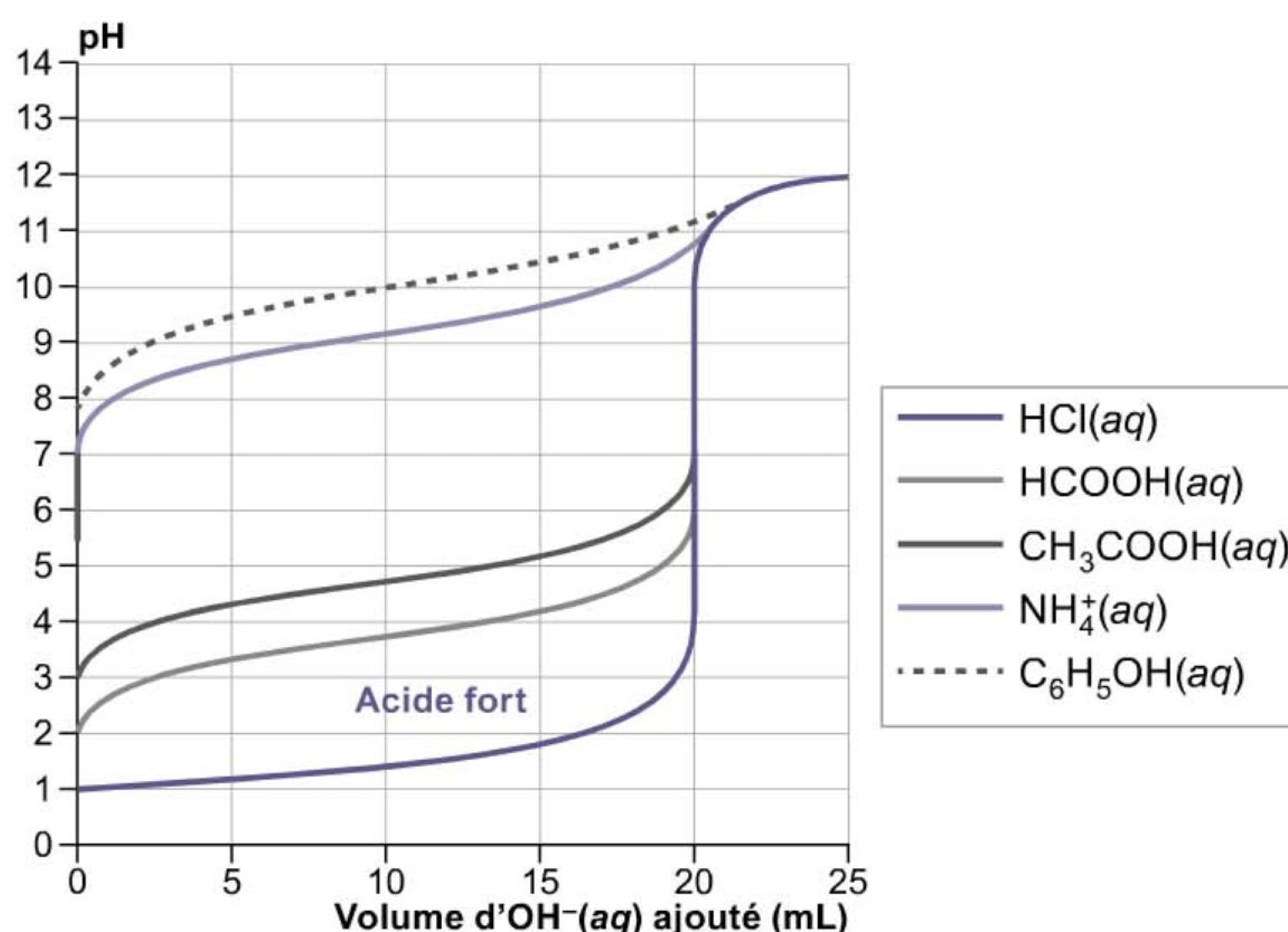
Le titrage d'une base faible par un acide fort peut être traité de la même manière que ci-dessus.

Si les deux courbes de titrage d'un acide (fort et faible) par une base forte sont superposées, le graphique suivant est obtenu :



Dans le cas du titrage d'un acide faible, le saut de pH est moins marqué. On voit qu'après l'équivalence, les deux courbes sont identiques (NaOH en excès dans le milieu dans les deux cas).

Le graphique suivant présente les courbes de titrage de plusieurs monoacides (de forces différentes) dans des conditions identiques de volume et de concentration.



En examinant ce graphique, on constate que :

1) le pH initial est plus élevé à mesure que la force de l'acide diminue. En effet, un acide faible n'est que partiellement ionisé. De plus, un acide sera d'autant moins ionisé que sa constante d'acidité sera petite :

$$K_a\ (HCOOH) > K_a\ (CH_3COOH) > K_a\ (NH_4^+) > K_a\ (C_6H_5OH)$$

Copyright © 2017 Dunod.

2) lors du titrage d'un acide faible par une base forte, à la demi-équivalence, $pH = pK_a$ de l'acide faible ;

3) le volume de solution de base ajouté pour atteindre l'équivalence est identique dans tous les cas, car la quantité de matière en acide de départ est identique. En effet, à l'équivalence, le volume de base forte dépend de la concentration de la base forte, de la concentration de l'acide de départ et du volume d'acide titré. Ces paramètres étant identiques dans les cinq exemples, le volume de base ajouté pour atteindre l'équivalence sera le même ;

4) lors du titrage de l'acide fort par la base forte, à l'équivalence, pH = 7,00. Lors du titrage d'un acide faible par une base forte, à l'équivalence, pH > 7,00. En effet, il reste, dans ce cas, dans le milieu, une base faible à l'équivalence ;

5) lors du titrage d'un acide faible par une base forte, le saut de pH est restreint à un intervalle de pH d'autant plus petit que l'acide est faible car il devient de plus en plus difficile d'arracher le proton. Il est difficile dans ce cas de doser l'acide par titrage ;

6) après le point d'équivalence, les courbes se confondent. En effet, à ce moment-là, le pH est fixé par l'excès d'ions OH^- provenant de NaOH(*aq*).

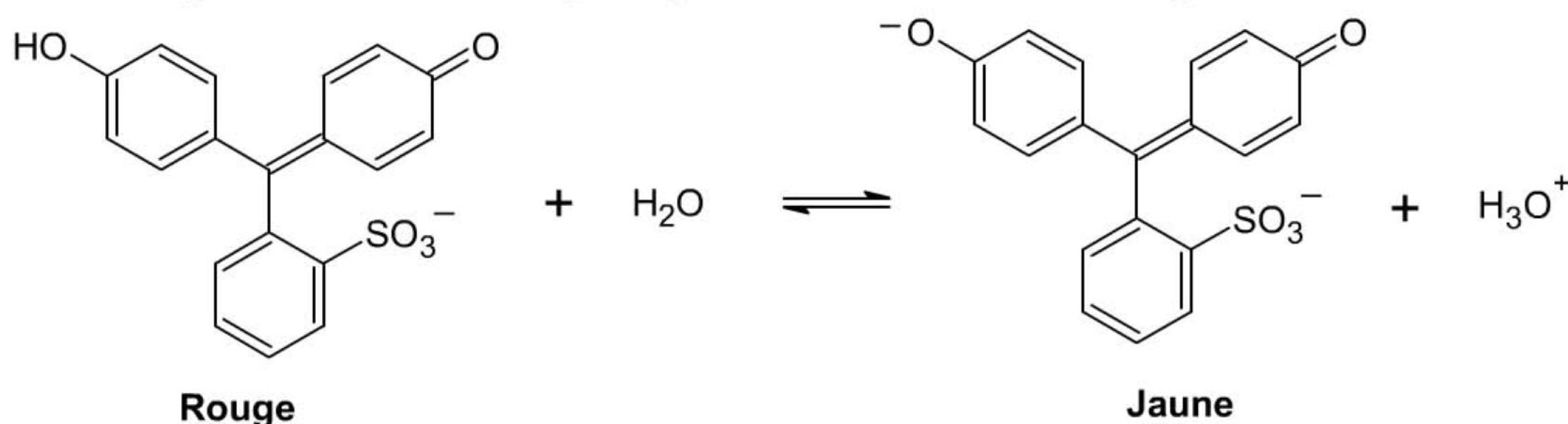
Fiche 18

Indicateurs acido-basiques

Lors d'un titrage acido-basique, les solutions en présence sont incolores. Comment, dès lors, détecter le point d'équivalence si nous n'avons pas de pH-mètre à notre disposition ? Ceci est possible grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré judicieusement choisi !

Un **indicateur acido-basique** ou **indicateur coloré** est un acide organique faible ou une base organique faible dont la couleur varie avec le pH. C'est, en effet, un composé dont les formes conjuguées acide-base sont de couleurs différentes. Il permet d'évaluer, de façon simple, l'acidité d'une solution et de déterminer, avec précision, le point d'équivalence lors d'un titrage volumétrique acido-basique.

Par exemple, l'indicateur rouge de phénol s'ionise suivant l'équation :



Nous pouvons abréger cette équation en :

$$\mathrm{HIn}\,(aq) + \mathrm{H_2O}\,(l) \rightleftharpoons \mathrm{In^-}\,(aq) + \mathrm{H_3O^+}\,(aq)$$

$$K_{\text{ind}} = \frac{[\mathrm{In^-}]_{\text{éq}} \cdot [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{HIn}]_{\text{éq}}} \quad \text{ou} \quad [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = K_{\text{ind}} \cdot \frac{[\mathrm{HIn}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{In^-}]_{\text{éq}}}$$

$$\text{c'est-à-dire } \mathrm{pH}_{\text{ind}} = pK_{\text{ind}} + \log \frac{[\mathrm{In^-}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{HIn}]_{\text{éq}}}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Remarque

Il faut ajouter l'indicateur en très petite quantité (quelques gouttes), de manière à ce que la quantité d'H_3O^+ produite par son ionisation n'affecte pas la concentration en H_3O^+ du milieu, dont on veut mesurer le pH.

La couleur de la solution dépendra de la concentration en H_3O^+ du milieu car :

• si cette dernière est importante, [HIn] >> [In^-] (principe de Le Châtelier – l'équilibre se déplace vers la gauche lors de l'addition d'un ion commun) et la solution est de couleur rouge ;

• si celle-ci est faible, [In^-] >> [HIn] et la solution sera de couleur jaune.

L'échelle des valeurs de pH pour lesquelles un indicateur donné peut être utilisé est naturellement limitée. En effet, l'œil ne peut distinguer des changements de couleur que si le rapport des concentrations des deux formes colorées se situe entre 0,1 et 10.

Dans le cas du rouge de phénol, nous aurions :

• [In^-] / [HIn] = 0,1 : comme HIn est majoritaire, la solution est de couleur rouge ;

• [HIn] = [In^-] : solution de couleur orange (couleur intermédiaire entre le rouge et le jaune) ;

• [In^-] / [HIn] = 10 : comme In^- est majoritaire, la solution est de couleur jaune.

Par conséquent, l'indicateur n'est sensible qu'autour de la valeur :

$$pH_{ind} = pK_{ind} + \log\frac{[In^-]}{[HIn]} = pK_{ind} + \log\frac{1}{10} = pK_{ind} - 1$$

$$pH_{ind} = pK_{ind} + \log\frac{[In^-]}{[HIn]} = pK_{ind} + \log\frac{10}{1} = pK_{ind} + 1$$

$$\text{soit } pH_{ind} = pK_{ind} \pm 1$$

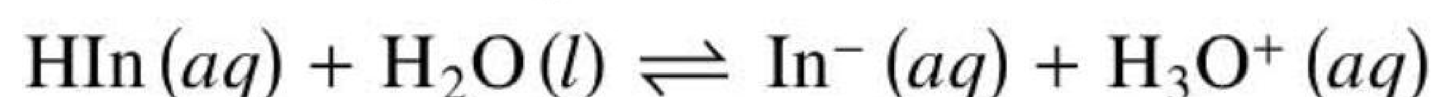
Remarque

Cela signifie qu'on ne peut pas estimer le pH d'une solution de pH = 2,00 et celui d'une solution de pH = 9,00 avec le même indicateur.

Une liste d'indicateurs usuels ainsi que la zone de pH où ils sont efficaces sont consignées dans la table 7 des tables de constantes.

Remarque

Le changement de couleur observé en passant d'une forme à une autre :



$$HIn\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons In^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

est attribué à une modification de la délocalisation électronique dans ces molécules organiques, suite au départ d'un proton.

Un indicateur coloré va donc permettre d'estimer le caractère acide ou basique d'une solution. Par exemple, lors de l'ajout de rouge de méthyle à du jus de citron, l'apparition d'une coloration rouge est observée → pH de la solution < 5,00 (= pK_{ind}). La solution est acide.

Copyright © 2017 Dunod.

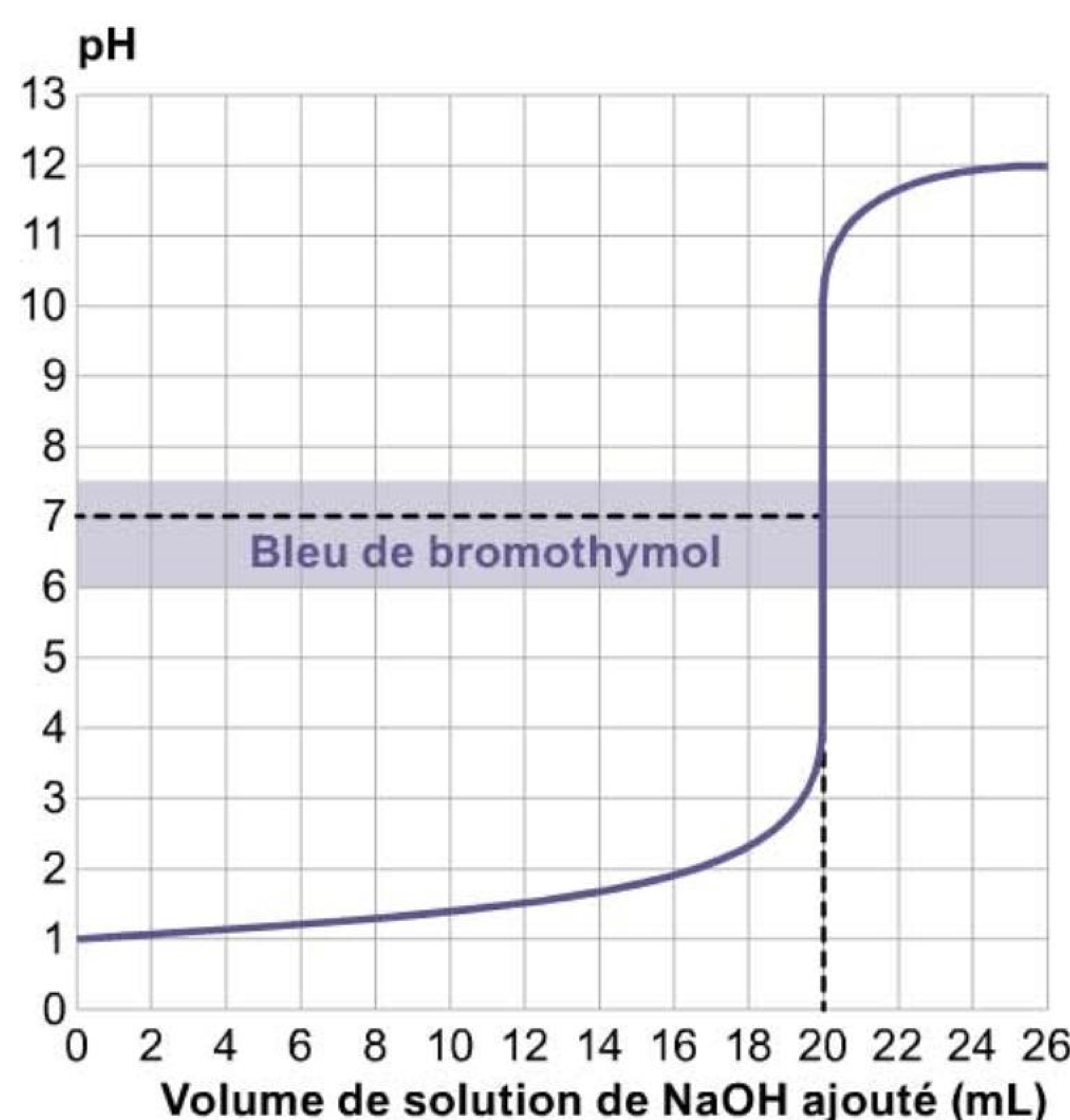
L'indicateur coloré va permettre de déterminer avec précision l'équivalence lors d'un titrage acido-basique. Le choix de l'indicateur coloré dans un titrage acido-basique est fonction de la zone de pH à laquelle il change de couleur c'est-à-dire fonction de sa **zone de virage**.

Il faut impérativement que la zone de virage de l'indicateur « encadre » la zone de l'équivalence. Autrement dit, il faut que la zone de virage de l'indicateur contienne la valeur du pH à l'équivalence. Il faut donc que le pK_{ind} de l'indicateur soit le plus proche possible du pH à l'équivalence. L'équivalence est observée lorsque l'indicateur change brusquement de couleur. Ce changement intervient pour une toute petite variation de volume (~ 0,1 mL).

Exemple 1

Titrage de HCl(*aq*) par NaOH(*aq*).

À l'équivalence, pH = 7,00 car la solution est neutre. Conformément à la table 7 des tables de constantes, le bleu de bromothymol (zone de virage : 6,0 – 7,6) est un indicateur qui convient parfaitement.



Exemple 2

Titrage de CH_3COOH(*aq*) par NaOH(*aq*).

À l'équivalence, pH > 7,00[1] car la solution est composée de CH_3COO^-(*aq*) (base faible). Conformément à la table 7 des tables de constantes, la phénolphtaléine (zone de virage : 8,2 – 10,0) est un indicateur possible.

Le méthylorange (zone de virage 3,2 – 4,4) ne convient pas du tout, sa zone de virage ne se situant pas dans la partie verticale de la courbe indiquant l'équivalence.

Exemple 3

Titrage de NH_3(*aq*) par HCl(*aq*).

À l'équivalence, pH < 7,00 car la solution est composée de NH_4^+(*aq*) (acide faible). Conformément à la table 7 des tables de constantes, le rouge de méthyle (zone de virage : 4,8 – 6,0) est un indicateur possible.La phénolphtaléine ne convient plus (voir exemple 2).

1 Voir valeur page 214.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

Polyacides et polybases ou acides et bases polyfonctionnels

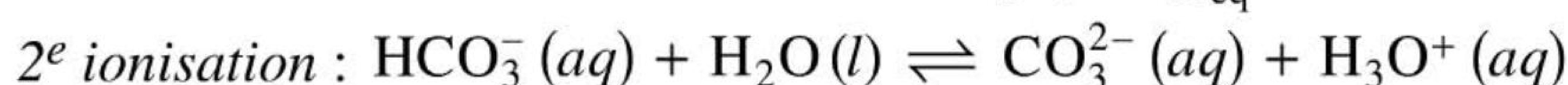
En solution aqueuse, dans certains cas, les acides, tout comme les bases, peuvent libérer ou capter plus d'un proton. Ils sont alors appelés **acides** ou **bases polyfonctionnels**. Ils sont caractérisés par plusieurs constantes d'ionisation.

C'est le cas du carbonate d'hydrogène (H_2CO_3) ; la molécule peut libérer deux protons selon :



1^re^ ionisation : $H_2CO_3\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[H_2CO_3]_{éq}}$$



2^e^ ionisation : $HCO_3^-\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$

$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HCO_3^-]_{éq}}$$

Remarque

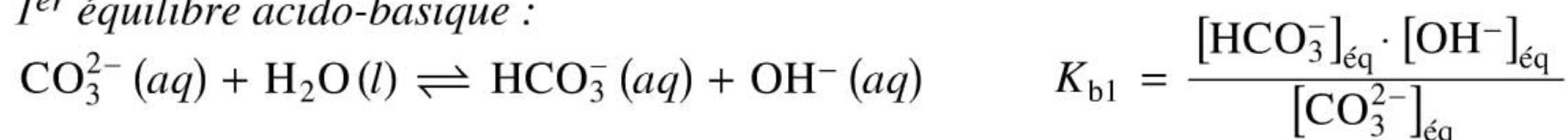
On utilise l'écriture $H_2CO_3(aq)$, tout en étant conscient qu'en phase aqueuse : $H_2CO_3\,(aq) \rightleftharpoons H_2O\,(l) + CO_2\,(g)$

L'acide est diprotique. En comparant les deux valeurs de K_a (voir table 6 des tables de constantes), on constate que la seconde ionisation est moins importante que la première, signifiant qu'il est plus difficile d'arracher le deuxième proton que le premier. Le premier proton est en effet arraché à une molécule neutre, alors que le second doit être arraché à un ion chargé négativement (HCO_3^-).

Dans ces deux équilibres, HCO_3^- peut agir soit comme un acide, soit comme une base. C'est donc un *ampholyte* et une solution d'HCO_3^- se comportera comme une *solution amphotère*.

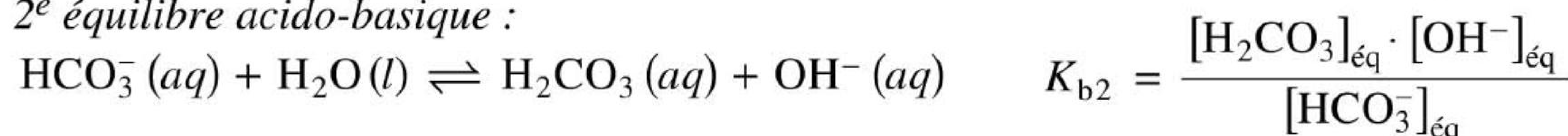
L'ion CO_3^{2-} est une base polyfonctionnelle puisque cet ion peut capter deux protons :

1^er^ équilibre acido-basique :



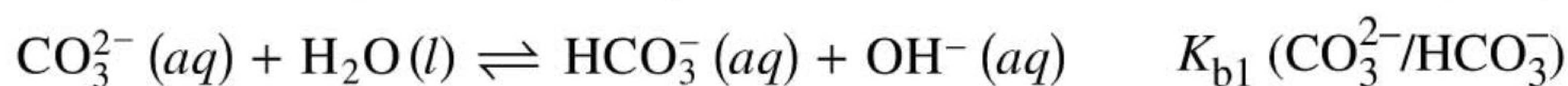
$CO_3^{2-}\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCO_3^-\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_{b1} = \dfrac{[HCO_3^-]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[CO_3^{2-}]_{éq}}$

2^e^ équilibre acido-basique :

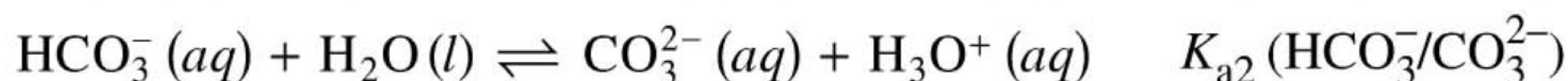


$HCO_3^-\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2CO_3\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_{b2} = \dfrac{[H_2CO_3]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[HCO_3^-]_{éq}}$

Si on considère le 1^er^ équilibre de CO_3^{2-} et l'équation de 2^e^ ionisation de H_2CO_3, on a :



$$CO_3^{2-}\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCO_3^-\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_{b1}\,(CO_3^{2-}/HCO_3^-)$$



$$HCO_3^-\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad K_{a2}\,(HCO_3^-/CO_3^{2-})$$

L'équation bilan est : $2\,H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + OH^-\,(aq) \quad K_w = K_{a2} \cdot K_{b1}$

Dès lors, la relation entre le K_{a2} de H_2CO_3 et le K_{b1} de CO_3^{2-} est $\boldsymbol{K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w}$

De même, on a $\boldsymbol{K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w}$ (2^e^ équilibre de CO_3^{2-} et 1^ère^ ionisation de H_2CO_3)

Copyright © 2017 Dunod.

Dans le cas du phosphate d'hydrogène (H_3PO_4), l'acide est triprotique et caractérisé par trois équilibres acido-basiques (voir page 258).

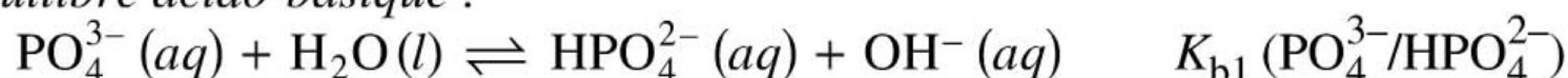
Si on compare les trois valeurs de K_a (voir table 6 des tables de constantes), on voit que, si la seconde ionisation est moins importante que la première, la troisième est vraiment très faible. Le premier proton est arraché à une molécule neutre, le deuxième est arraché à un ion chargé négativement, le troisième à une particule chargée deux fois négativement.

Ainsi, K_{a1} ($H_3PO_4/H_2PO_4^-$) > K_{a2} ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$) > K_{a3} (HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) et la plupart des H_3O^+ produits proviennent du 1er équilibre.

On constate, dans ces trois équilibres, que deux espèces jouent le rôle d'ampholyte : $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-}

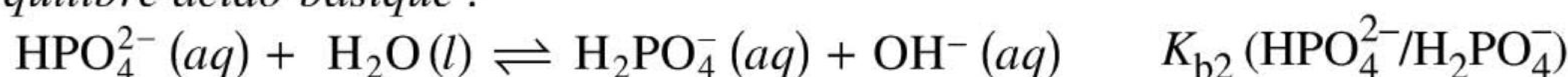
L'ion PO_4^{3-} est considéré comme une base polyfonctionnelle qui peut capter trois protons selon :

1er équilibre acido-basique :



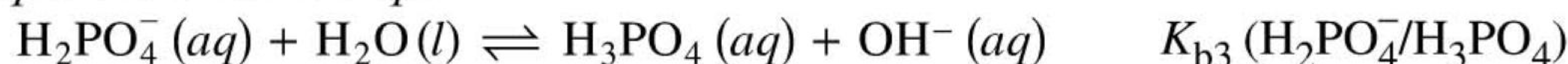
$$PO_4^{3-}\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_{b1}\,(PO_4^{3-}/HPO_4^{2-})$$

2e équilibre acido-basique :



$$HPO_4^{2-}\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_{b2}\,(HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-)$$

3e équilibre acido-basique :



$$H_2PO_4^-\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3PO_4\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_{b3}\,(H_2PO_4^-/H_3PO_4)$$

Les relations entre les K_a de H_3PO_4 et les K_b de PO_4^{3-} sont les suivantes :

$$K_{a1} = \frac{K_w}{K_{b3}} \quad - \quad K_{a2} = \frac{K_w}{K_{b2}} \quad - \quad K_{a3} = \frac{K_w}{K_{b1}}$$

Remarque

Les équilibres relatifs à l'ionisation du carbonate d'hydrogène et du phosphate d'hydrogène sont essentiels au maintien du pH sanguin et du pH cellulaire.

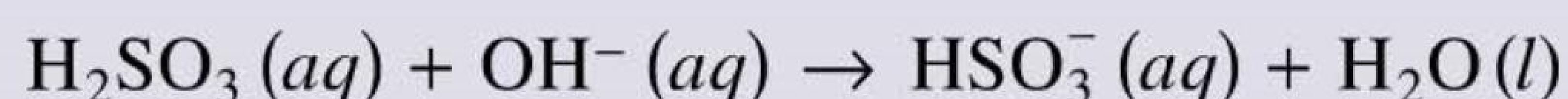
Fiche 20

Courbe de titrage d'un acide polyfonctionnel par une base forte

Titrons 20,0 mL d'une solution aqueuse d'H_2SO_3 0,100 mol · L^{-1} (un acide diprotique) par une base forte, NaOH(*aq*) 0,100 mol · L^{-1}.

Calculons les deux équivalences afin de pouvoir choisir judicieusement les points à calculer (les volumes de base à ajouter).

• *À la 1re équivalence :*



$$H_2SO_3\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow HSO_3^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

Selon la stœchiométrie de la réaction :

$$n_{OH^-} = n_{H_2SO_3\ \text{départ}} = C_{H_2SO_3\ \text{départ}} \cdot V_{H_2SO_3\ \text{départ}} = 0{,}100\ \text{mol} \cdot L^{-1} \times 20{,}0 \cdot 10^{-3}\ L = 2{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n_{OH^-} = n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}$$

$$\rightarrow V_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{C_{NaOH}} = \frac{2{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{0{,}100\ \text{mol} \cdot L^{-1}} = 20{,}0 \cdot 10^{-3}\ L$$

… soit après ajout de 20,0 mL de NaOH(*aq*) :

	$n_{H_2SO_3}$ (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{HSO_3^-}$ (mol)
Départ	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	–	Ampholyte

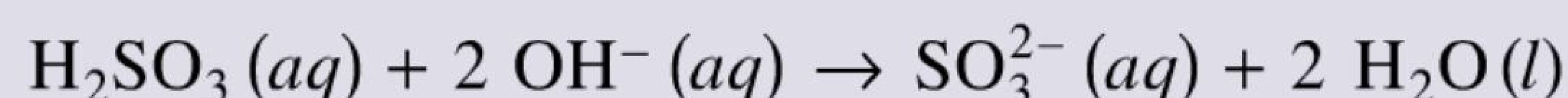
Après réaction, on trouve, dans le milieu, un ampholyte (HSO_3^-) et de l'eau.

Le calcul du pH d'une solution amphotère se base uniquement sur les deux valeurs de K_{a1} et K_{a2} (voir page 207) :

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{1{,}4 \cdot 10^{-2} \times 6{,}3 \cdot 10^{-8}} = 2{,}97 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log\,[H_3O^+]_{éq} = -\log\,(2{,}97 \cdot 10^{-5}) = 4{,}53$$

• *À la 2^e^ équivalence :*


$$H_2SO_3\,(aq) + 2\ OH^-\,(aq) \rightarrow SO_3^{2-}\,(aq) + 2\ H_2O\,(l)$$

Selon la stœchiométrie de la réaction :

$$\frac{1}{2} n_{OH^-} = n_{H_2SO_3\ \text{départ}}$$

$$n_{OH^-} = 2 \cdot C_{H_2SO_3\ \text{départ}} \cdot V_{H_2SO_3\ \text{départ}} = 2 \times 0{,}100\ \text{mol} \cdot L^{-1} \times 20{,}0 \cdot 10^{-3}\ L = 4{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n_{OH^-} = n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \rightarrow V_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{C_{NaOH}} = \frac{4{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{0{,}100\ \text{mol} \cdot L^{-1}} = 40{,}0 \cdot 10^{-3}\ L$$

… soit après ajout de 40,0 mL de NaOH(*aq*) :

	$n_{H_2SO_3}$ (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{HSO_3^-}$ (mol)
Départ	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$40{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100 = 4{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	$4{,}00 \cdot 10^{-3} - 2{,}00 \cdot 10^{-3} = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	Base forte	Ampholyte

Le milieu contient un excès de base forte (NaOH) et un ampholyte (HSO_3^-) qui, en présence de la base forte, va se comporter comme un acide :


$$HSO_3^-\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow SO_3^{2-}\,(aq) + H_2O\,(l)$$

Copyright © 2017 Dunod.

	$n_{HSO_3^-}$ (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{SO_3^{2-}}$ (mol)
Départ	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	–	Base faible

À l'équivalence, le milieu ne contient plus que l'ion SO_3^{2-}, base faible conjuguée de l'acide faible HSO_3^- et de l'eau.

$$[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_{b1} \cdot C_b} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{a2}} \cdot C_b}$$

$$C_b = \frac{n_{SO_3^{2-}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(20,0 + 40,0) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,0333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\rightarrow [OH^-]_{éq} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-8}} \times 0,0333} = 7,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dans ce cas, l'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée : $[OH^-]_{éq} < 5$ % de 0,0333 mol·L^{-1} (= $1{,}67 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1})

$$\text{pOH} = -\log [OH^-]_{éq} = -\log (7{,}27 \cdot 10^{-5}) = 4{,}14$$
$$\text{pH} = 14{,}00 - \text{pOH} = 14{,}00 - 4{,}14 = 9{,}86$$

- *Au départ*, la solution ne contient qu'H_2SO_3, un acide faible de K_{a1} égal à $1{,}4 \cdot 10^{-2}$.

Remarque

Au départ, la deuxième ionisation de l'acide est négligée.

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot C_a} = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-2} \times 0,100} = 3,74 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

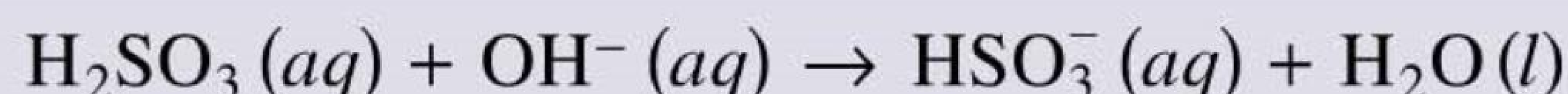
La formule simplifiée ne peut être utilisée car la règle des 5 % n'est pas respectée : $[H_3O^+]_{éq} > 5$ % de 0,100 mol·L^{-1} (= $5{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1})

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot \left(C_a - [H_3O^+]_{éq}\right)}$$
$$[H_3O^+]^2_{éq} + K_{a1} \cdot [H_3O^+]_{éq} - K_{a1} \cdot C_a = 0$$
$$[H_3O^+]^2_{éq} + 1,4 \cdot 10^{-2} \times [H_3O^+]_{éq} - 1,4 \cdot 10^{-2} \times 0,100 = 0$$

$[H_3O^+]_{éq}$ peut prendre deux valeurs : 0,0311 mol·L^{-1} et –0,0451 mol·L^{-1} (à rejeter car < 0).

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log 0{,}0311 = 1{,}51$$

- *Après addition de 12,0 mL de NaOH(aq) 0,100 mol·L^{-1}*, soit *avant la 1re équivalence*, $H_2SO_3(aq)$ réagit avec NaOH(*aq*) selon l'équation ionique nette :



$$H_2SO_3\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow HSO_3^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Fiches | QCM | Vrai ou faux ? | Exercices | 3. Les équilibres ioniques : réactions acido-basiques

	$n_{H_2SO_3}$ (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{HSO_3^-}$ (mol)
Départ	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100$ $= 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$12{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100$ $= 1{,}20 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$2{,}00 \cdot 10^{-3} - 1{,}20 \cdot 10^{-3}$ $= 8{,}00 \cdot 10^{-4}$	~ 0	$1{,}20 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Le milieu contient un excès d'acide faible (H_2SO_3) et sa base faible conjuguée (HSO_3^-), après réaction. Dans ce milieu, il faut tenir compte du pourcentage élevé d'ions produits en solution ($K_a >>> 1{,}10^{-4}$). La concentration en H_3O^+ ne peut plus être négligée ni devant C_a, ni devant C_b :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_{a1} \cdot \frac{C_a - [H_3O^+]_{éq}}{C_b + [H_3O^+]_{éq}}$$

$$C_a = C_{H_2SO_3} = \frac{n_{H_2SO_3}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{8{,}00 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}}{(20{,}0 + 12{,}0) \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 0{,}025\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_b = C_{HSO_3^-} = \frac{n_{HSO_3^-}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{1{,}20 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{(20{,}0 + 12{,}0) \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 0{,}0375\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[H_3O^+]_{éq}$ se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_{a1} \cdot \frac{C_a - [H_3O^+]_{éq}}{C_b + [H_3O^+]_{éq}} = 1{,}4 \cdot 10^{-2} \times \frac{0{,}025 - [H_3O^+]_{éq}}{0{,}0375 + [H_3O^+]_{éq}}$$

Soit l'équation du second degré suivante :

$$[H_3O^+]^2_{éq} + 0{,}0515 \times [H_3O^+]_{éq} - 3{,}50 \cdot 10^{-4} = 0$$

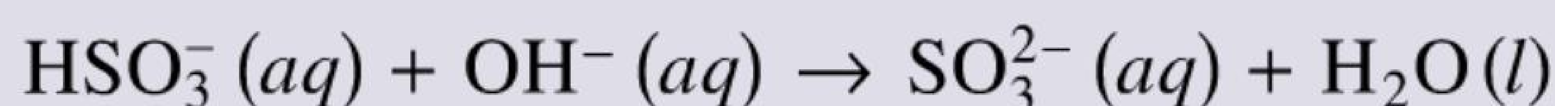
$[H_3O^+]_{éq}$ peut prendre deux valeurs : $6{,}08 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1} et $-0{,}0576$ mol·L^{-1} (à rejeter car < 0).

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (6{,}08 \cdot 10^{-3}) = 2{,}22$$

- *Après addition de 25,0 mL de NaOH*(aq), soit *après la 1re équivalence* :

	$n_{H_2SO_3}$ (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{HSO_3^-}$ (mol)
Départ	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$25{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100$ $= 2{,}50 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	$2{,}50 \cdot 10^{-3} - 2{,}00 \cdot 10^{-3}$ $= 5{,}00 \cdot 10^{-4}$	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	Base forte	Ampholyte

Le milieu contient un excès de base forte (NaOH) et un ampholyte (HSO_3^-) qui, en présence de la base forte, va se comporter comme un acide :



$$HSO_3^-\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow SO_3^{2-}\,(aq) + H_2O\,(l)$$

	$n_{HSO_3^-}$ (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{SO_3^{2-}}$ (mol)
Départ	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	–
Après réaction	$2{,}00 \cdot 10^{-3} - 5{,}00 \cdot 10^{-4}$ $= 1{,}50 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Copyright © 2017 Dunod.

Le milieu contient un acide faible (HSO_3^-) et sa base faible conjuguée (SO_3^{2-}). La solution est donc un milieu tampon[1] :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_{a2} \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Comme le volume total de solution est le même pour l'acide et la base, après simplification, on peut encore écrire :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_{a2} \cdot \frac{n_a}{n_b}$$

$$[H_3O^+]_{éq} = 6,3 \cdot 10^{-8} \times \frac{1,50 \cdot 10^{-3}}{5,00 \cdot 10^{-4}} = 1,89 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (1,89 \cdot 10^{-7}) = 6,72$$

• *Après addition de 45,0 mL de NaOH(aq)*, soit *après la 2e équivalence* :

Les 20,0 premiers millilitres de base forte ont servi à atteindre la 1re équivalence et ont produit $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol d'$HSO_3^-(aq)$, un ampholyte capable de se comporter comme un acide en présence de la base forte selon la réaction :



$$HSO_3^- (aq) + OH^- (aq) \rightarrow SO_3^{2-} (aq) + H_2O (l)$$

Les 20,0 mL de base forte suivants ont servi à atteindre la deuxième équivalence et à former $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol de l'ion $SO_3^{2-}(aq)$.

Il reste donc 5,0 mL de base forte NaOH(*aq*) 0,100 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en excès, soit $5,00 \cdot 10^{-4}$ mol qui resteront dans le milieu en présence de $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol de base faible $SO_3^{2-}(aq)$. Dans ce cas, nous négligerons la contribution en $OH^-(aq)$ provenant de la base faible devant les $OH^-(aq)$ provenant de la base forte.

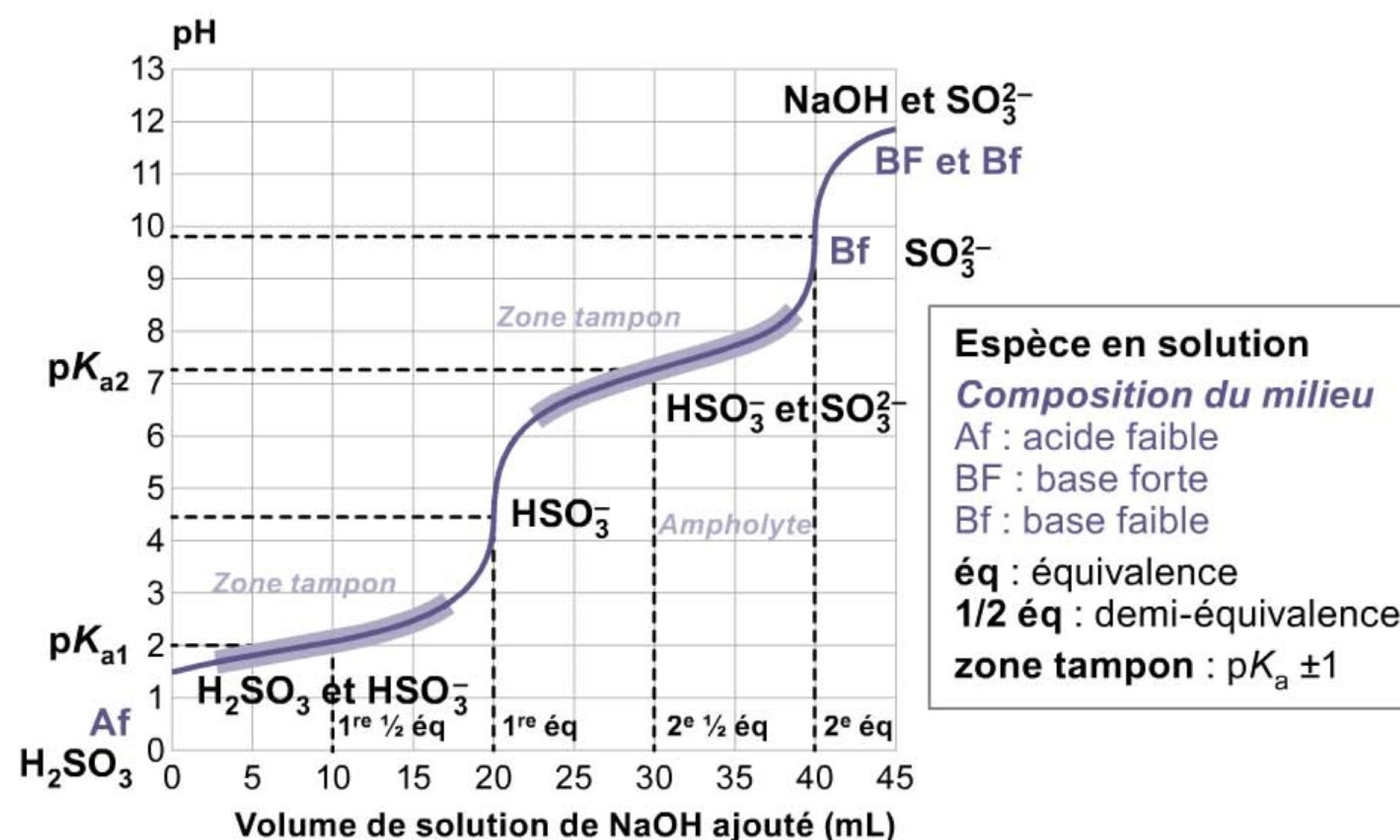
$$[OH^-] = C_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{V_{\text{total de solution}}}$$

$$[OH^-] = \frac{5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{(20,0 + 45,0) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 7,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log [OH^-] = -\log (7,69 \cdot 10^{-3}) = 2,11$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - 2,11 = 11,89$$

Les calculs, dont nous venons de tracer les grandes lignes, mènent à la courbe de titrage suivante.



1 Dans ce cas, la valeur du K_{a2} permet d'utiliser la formule simplifiée.

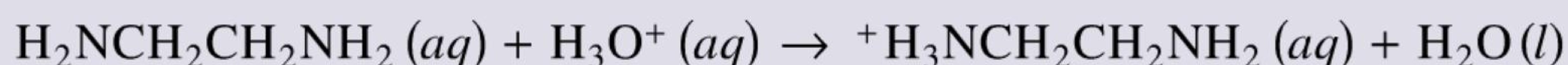
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

Courbe de titrage d'une base polyfonctionnelle par un acide fort

Titrons 20,0 mL d'une solution aqueuse d'éthylènediamine $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 0,100 mol·L^{-1} (une base difonctionnelle) par un acide fort, HCl(*aq*) 0,100 mol·L^{-1}.

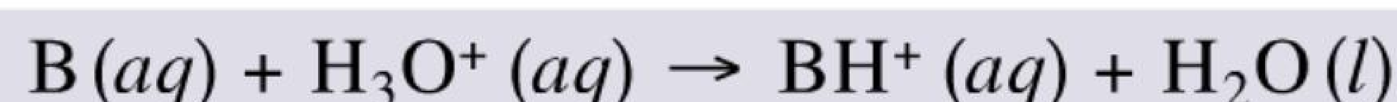
Calculons les deux équivalences afin de pouvoir choisir judicieusement les points à calculer (les volumes d'acide à ajouter).

• *À la première équivalence* :



$$H_2NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \rightarrow {}^+H_3NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_2O\,(l)$$

Notation simplifiée :



$$B\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \rightarrow BH^+\,(aq) + H_2O\,(l)$$

Selon la stœchiométrie de la réaction :

$$n_{H_3O^+} = n_{B\ \text{départ}} = C_{B\ \text{départ}} \cdot V_{B\ \text{départ}} = 0{,}100\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L}$$
$$= 2{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n_{H_3O^+} = n_{HCl} = C_{HCl} \cdot V_{HCl} \rightarrow V_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{C_{HCl}} = \frac{2{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{0{,}100\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 20{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L}$$

… soit après ajout de 20,0 mL d'HCl(*aq*) :

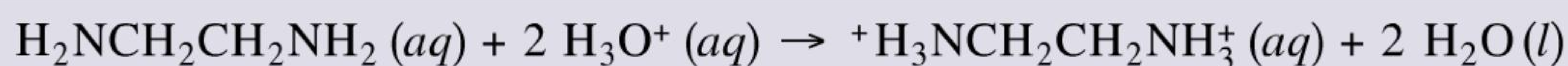
	$n_{H_2NCH_2CH_2NH_2}$ (mol)	$n_{H_3O^+}$ (mol)	$n_{^+H_3NCH_2CH_2NH_2}$ (mol)
Départ	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	–	Ampholyte

On trouve, dans le milieu, après réaction, un ampholyte ($^+H_3NCH_2CH_2NH_2$).

Le calcul du pH d'une solution amphotère se base uniquement sur les deux valeurs de K_{a1} et K_{a2} :

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{1{,}4 \cdot 10^{-7} \times 1{,}2 \cdot 10^{-10}} = 4{,}10 \cdot 10^{-9}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
$$\text{pH} = -\log\,[H_3O^+]_{éq} = -\log\,(4{,}10 \cdot 10^{-9}) = 8{,}39$$

• *À la deuxième équivalence :*



$$H_2NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + 2\ H_3O^+\,(aq) \rightarrow {}^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+\,(aq) + 2\ H_2O\,(l)$$

Notation simplifiée :



$$B\,(aq) + 2\ H_3O^+\,(aq) \rightarrow BH_2^{2+}\,(aq) + 2\ H_2O\,(l)$$

Copyright © 2017 Dunod.

Selon la stœchiométrie de la réaction :

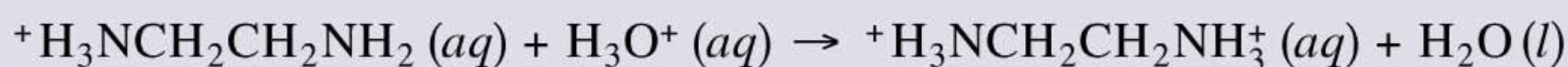
$$\frac{1}{2} n_{H_3O^+} = n_{B \text{ départ}}$$

$$n_{H_3O^+} = 2 \cdot C_{B \text{ départ}} \cdot V_{B \text{ départ}} = 2 \times 0{,}100 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 20{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$
$$= 4{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{H_3O^+} = n_{HCl} = C_{HCl} \cdot V_{HCl} \rightarrow V_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{C_{HCl}} = \frac{4{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0{,}100 \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 40{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

… soit après ajout de 40,0 mL d'HCl(*aq*) :

Les 20,0 premiers millilitres d'acide fort ont servi à atteindre la 1re équivalence et ont produit $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol de $^+H_3NCH_2CH_2NH_2$, un ampholyte capable de se comporter comme une base en présence de l'acide fort selon la réaction :



$$^+H_3NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \rightarrow {}^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+\,(aq) + H_2O\,(l)$$

	$n_{^+H_3NCH_2CH_2NH_2}$ (mol)	$n_{H_3O^+}$ (mol)	$n_{^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+}$ (mol)
Départ	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	–	Acide faible

À la deuxième équivalence, le milieu ne contient plus que l'acide faible $^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$ (noté BH_2^{2+}) :

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot C_a}$$

$$C_a = \frac{n_{BH_2^{2+}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{2{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(20{,}0 + 40{,}0) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0{,}0333 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{1{,}4 \cdot 10^{-7} \times 0{,}0333} = 6{,}83 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Dans ce cas, l'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$[H_3O^+]_{éq} < 5\ \% \text{ de } 0{,}0333 \text{ mol} \cdot L^{-1} \ (= 1{,}66 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1})$$
$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (6{,}83 \cdot 10^{-5}) = 4{,}16$$

• *Au départ*, la solution ne contient que $H_2NCH_2CH_2NH_2$, une base faible dont K_{b1} égale à :

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}2 \cdot 10^{-10}} = 8{,}3 \cdot 10^{-5}$$

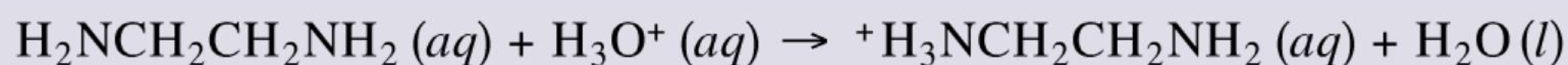
$$[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_{b1} \cdot C_b} = \sqrt{8{,}3 \cdot 10^{-5} \times 0{,}100} = 2{,}88 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La formule simplifiée peut être utilisée car la règle des 5 % est respectée :

$$[OH^-]_{éq} < 5\ \% \text{ de } 0{,}100 \text{ mol} \cdot L^{-1} \ (= 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1})$$
$$pOH = -\log [OH^-]_{éq} = -\log (2{,}88 \cdot 10^{-3}) = 2{,}54$$
$$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 2{,}54 = 11{,}46$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

• *Après addition de 12,0 mL d'HCl(aq) 0,100 mol·L^{-1}*, soit *avant la 1re équivalence*, $H_2NCH_2CH_2NH_2(aq)$ réagit avec HCl(*aq*) selon l'équation ionique nette :



$$H_2NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \rightarrow {}^+H_3NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_2O\,(l)$$

	$n_{H_2NCH_2CH_2NH_2}$ (mol)	$n_{H_3O^+}$ (mol)	$n_{^+H_3NCH_2CH_2NH_2}$ (mol)
Départ	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$12{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100 = 1{,}20 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$2{,}00 \cdot 10^{-3} - 1{,}20 \cdot 10^{-3} = 8{,}00 \cdot 10^{-4}$	~ 0	$1{,}20 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Le milieu contient, après réaction, un excès de base faible ($H_2NCH_2CH_2NH_2$) et son acide faible conjugué ($^+H_3NCH_2CH_2NH_2$). La solution est donc une solution tampon, dont le couple acide faible/base faible intervient dans le 2e équilibre acido-basique de $^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$:

1er équilibre acido-basique :



$${}^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons {}^+H_3NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad K_{a1}$$

2e équilibre acido-basique :



$${}^+H_3NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad K_{a2}$$

Donc, il vient :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_{a2} \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Le volume total de solution étant le même pour l'acide et pour la base, après simplification, on peut encore écrire :

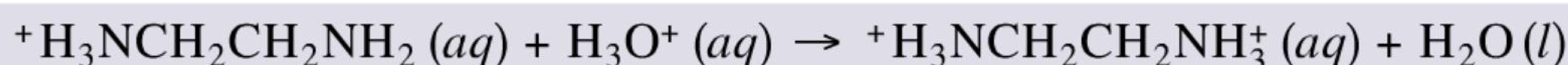
$$[H_3O^+]_{éq} = K_{a2} \cdot \frac{n_a}{n_b} = 1{,}2 \cdot 10^{-10} \times \frac{1{,}20 \cdot 10^{-3}}{8{,}00 \cdot 10^{-4}} = 1{,}80 \cdot 10^{-10}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = -\log\,[H_3O^+]_{éq} = -\log\,(1{,}80 \cdot 10^{-10}) = 9{,}74$$

• *Après addition de 25,0 mL d'HCl(aq)*, soit *après la 1re équivalence* :

	$n_{H_2NCH_2CH_2NH_2}$ (mol)	$n_{H_3O^+}$ (mol)	$n_{^+H_3NCH_2CH_2NH_2}$ (mol)
Départ	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$25{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100 = 2{,}50 \times 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	$2{,}50 \cdot 10^{-3} - 2{,}00 \cdot 10^{-3} = 5{,}00 \cdot 10^{-4}$	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	Acide fort	Ampholyte

Le milieu contient un excès d'acide fort (HCl) et un ampholyte ($^+H_3NCH_2CH_2NH_2$) qui, en présence de l'acide fort, va se comporter comme une base :



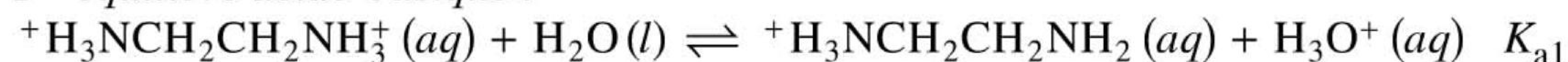
$${}^+H_3NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \rightarrow {}^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+\,(aq) + H_2O\,(l)$$

	$n_{^+H_3NCH_2CH_2NH_2}$ (mol)	$n_{H_3O^+}$ (mol)	$n_{^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+}$ (mol)
Départ	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	–
Après réaction	$2{,}00 \cdot 10^{-3} - 5{,}00 \cdot 10^{-4} = 1{,}50 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Copyright © 2017 Dunod.

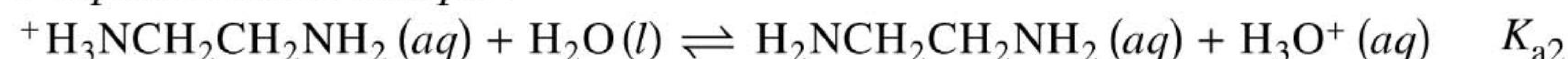
Le milieu contient une base faible ($^{+}H_3NCH_2CH_2NH_2$) et son acide faible conjugué ($^{+}H_3NCH_2CH_2NH_3^{+}$). Le milieu est une solution tampon, dont le couple acide faible/base faible intervient dans le 1[er] équilibre acido-basique de $^{+}H_3NCH_2CH_2NH_3^{+}$:

1[er] équilibre acido-basique :



$$^{+}H_3NCH_2CH_2NH_3^{+}\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons {}^{+}H_3NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_3O^{+}\,(aq) \quad K_{a1}$$

2[e] équilibre acido-basique :



$$^{+}H_3NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_3O^{+}\,(aq) \quad K_{a2}$$

Donc, il vient :

$$[H_3O^{+}]_{éq} = K_{a1} \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Comme le volume total de solution est le même pour l'acide et la base, après simplification, on peut encore écrire :

$$[H_3O^{+}]_{éq} = K_{a1} \cdot \frac{n_a}{n_b}$$

$$[H_3O^{+}]_{éq} = 1,4 \cdot 10^{-7} \times \frac{5,00 \cdot 10^{-4}}{1,50 \cdot 10^{-3}} = 4,67 \cdot 10^{-8}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log\,[H_3O^{+}]_{éq} = -\log\,(4,67 \cdot 10^{-8}) = 7,33$$

• *Après addition de 45,0 mL d'HCl*, soit *après la 2[e] équivalence* :

Les 20,0 premiers millilitres d'acide fort ont servi à atteindre la 1[re] équivalence et ont produit $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol de $^{+}H_3NCH_2CH_2NH_2$, un ampholyte capable de se comporter comme un acide en présence de la base forte selon la réaction :



$$^{+}H_3NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + OH^{-}\,(aq) \rightarrow H_2NCH_2CH_2NH_2\,(aq) + H_2O\,(l)$$

Les 20,0 mL d'acide fort suivants ont servi à atteindre la 2[e] équivalence et à former $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol de l'ion $^{+}H_3NCH_2CH_2NH_3^{+}$.

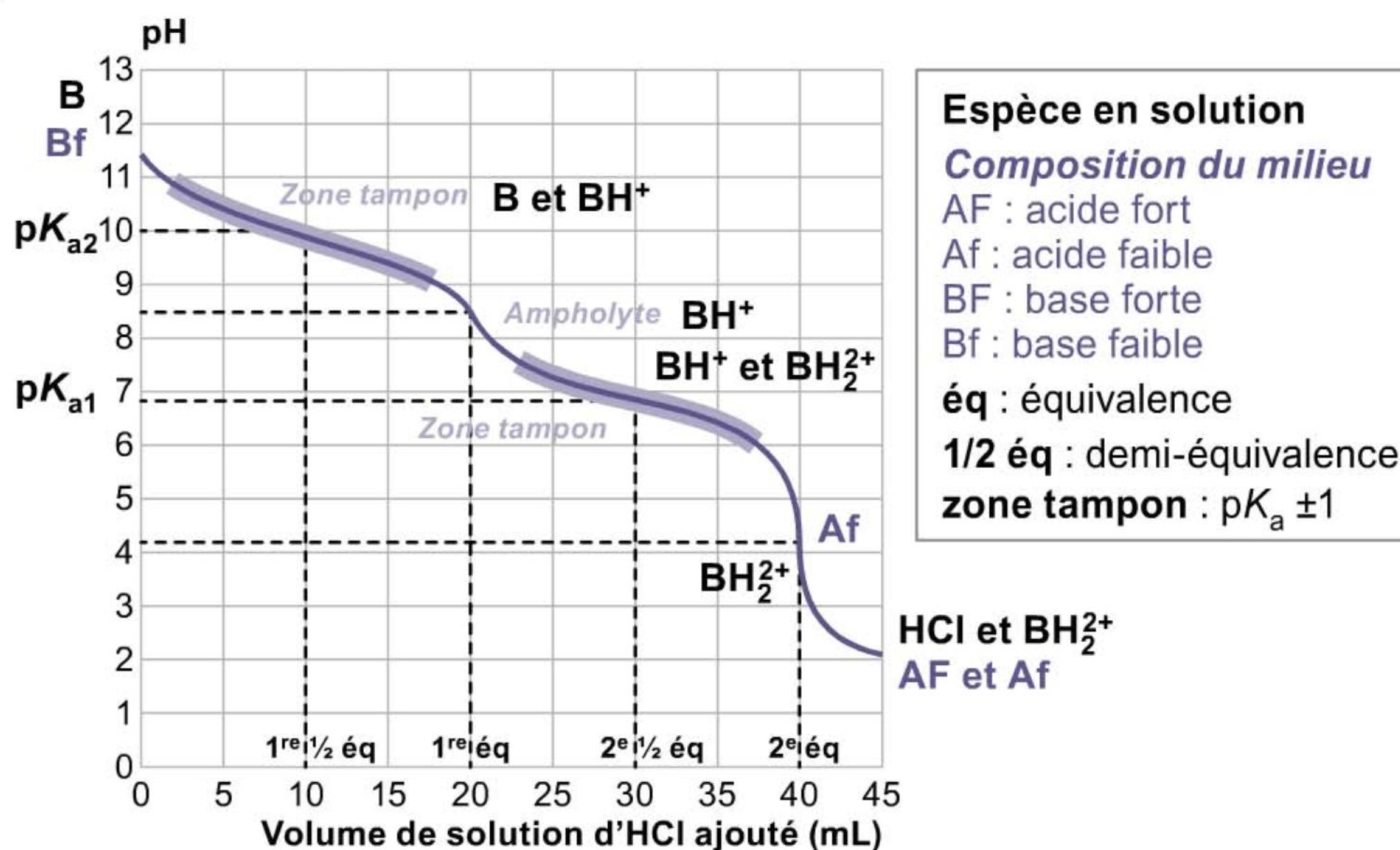
Il reste donc 5,0 mL d'acide fort HCl 0,100 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en excès, soit $5,00 \cdot 10^{-4}$ mol qui resteront dans le milieu en présence de $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide faible $^{+}H_3NCH_2CH_2NH_3^{+}$. Dans ce cas, nous négligerons la contribution en H_3O^{+} provenant de l'acide faible devant les H_3O^{+} produits par l'acide fort.

$$[H_3O^{+}] = \frac{n_{HCl}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{5,00 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}}{(20,0 + 45,0) \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 7,69 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log\,[H_3O^{+}] = -\log\,(7,69 \cdot 10^{-3}) = 2,11$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Les calculs, dont nous venons d'esquisser les grandes lignes, mènent à la courbe de titrage suivante :



Dans ce chapitre, nous avons développé des méthodes systématiques pour le calcul des concentrations en H_3O^+ dans les solutions à partir des constantes d'équilibre (K_a, K_b et K_w). Nous avons été amenés, dans de nombreux cas, à utiliser des approximations logiques qui nous ont permis d'alléger la résolution des équations de pH. L'aptitude à pressentir, dans tout problème de pH, les approximations utiles et valides est une compétence qu'il est utile d'acquérir le plus rapidement possible.

Copyright © 2017 Dunod.

Entraînement

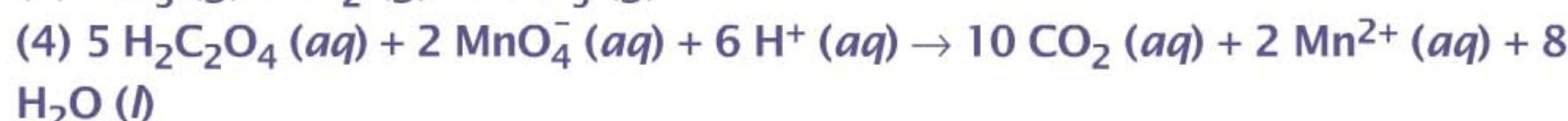
QCM

1. Parmi les réactions suivantes, indiquez celles qui sont des réactions acido-basiques.


(1) $AlCl_3\ (aq) + Cl^-\ (aq) \rightarrow AlCl_4^-\ (aq)$


(2) $K_2O\ (aq) + CO_2\ (aq) \rightarrow K_2CO_3\ (aq)$

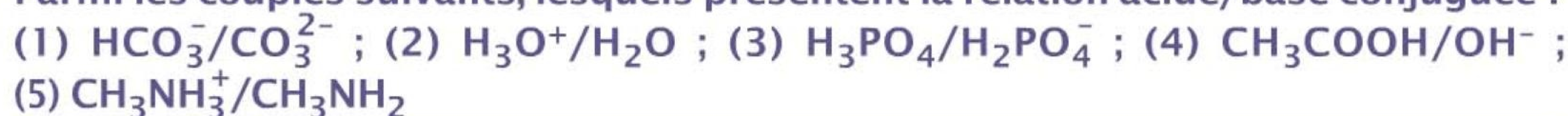

(3) $PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g) \rightarrow PCl_5\ (g)$


(4) $5\ H_2C_2O_4\ (aq) + 2\ MnO_4^-\ (aq) + 6\ H^+\ (aq) \rightarrow 10\ CO_2\ (aq) + 2\ Mn^{2+}\ (aq) + 8\ H_2O\ (l)$


(5) $HCl\ (aq) + (CH_3)_2NH\ (aq) \rightarrow [(CH_3)_2NH_2]Cl\ (aq)$

- ❑ a. (2), (3)
- ❑ b. (4), (5)
- ❑ c. (1), (2), (5)
- ❑ d. (1), (2), (3)
- ❑ e. (1), (2), (3), (4)

2. Parmi les couples suivants, lesquels présentent la relation acide/base conjuguée ?


(1) HCO_3^-/CO_3^{2-} ; (2) H_3O^+/H_2O ; (3) $H_3PO_4/H_2PO_4^-$; (4) CH_3COOH/OH^- ; (5) $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$

- ❑ a. (1), (3), (5)
- ❑ b. (2), (3), (4)
- ❑ c. (3), (4)
- ❑ d. (3), (5)
- ❑ e. (1), (2), (3), (5)

3. Parmi les substances suivantes, laquelle donnera, en milieu aqueux, une solution à caractère basique ?

- ❑ a. $NH_4Cl(s)$
- ❑ b. $NaBr(s)$
- ❑ c. $KCN(s)$
- ❑ d. $NaHCO_3(s)$
- ❑ e. Aucune des propositions ne convient.

4. À quelle équation, la constante de basicité K_b de HS^- est-elle associée ?

- ❑ a. $HS^-(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + H_2O(l)$
- ❑ b. $HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^-(aq)$
- ❑ c. $HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$
- ❑ d. $HS^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons H_2S(aq) + H_2O(l)$
- ❑ e. $HS^-(aq) + CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H_2S(aq) + CH_3COO^-(aq)$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

5. **Classez les acides suivants par ordre de force décroissante.**
(1) $HClO_2$ – (2) HNO_2 – (3) HNO_3 – (4) HCN

❑ a. (1) > (2) > (3) > (4)

❑ b. (1) > (3) > (2) > (4)

❑ c. (3) > (1) > (2) > (4)

❑ d. (3) > (2) > (1) > (4)

❑ e. (3) > (1) > (4) > (2)

6. **Quelle est la concentration molaire d'une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum dont le pH vaut 10,50 à 25 °C ?**

❑ a. $1{,}58 \cdot 10^{-11}$ mol · L^{-1}

❑ b. $3{,}16 \cdot 10^{-11}$ mol · L^{-1}

❑ c. $1{,}58 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}

❑ d. $3{,}16 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}

❑ e. $6{,}32 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}

7. **Laquelle des solutions aqueuses reprises ci-dessous a le pH le plus petit ?**

❑ a. $HClO_4$(*aq*) $C = 2{,}00$ mol · L^{-1}

❑ b. CH_3COOH(*aq*) $C = 0{,}20$ mol · L^{-1}

❑ c. HCl(*aq*) $C = 0{,}02$ mol · L^{-1}

❑ d. NaCl(*aq*) $C = 2{,}00$ mol · L^{-1}

❑ e. HCOOH(*aq*) $C = 0{,}20$ mol · L^{-1}

8. **Quel est le pourcentage de dissociation d'une solution aqueuse d'acide benzoïque (C_6H_5COOH) de concentration $C = 0{,}048$ mol · L^{-1} ?**

❑ a. 0,13 %

❑ b. 1,73 %

❑ c. 2,73 %

❑ d. 3,54 %

❑ e. 16,5 %

9. **Un acide monoprotique a un pourcentage de dissociation de 12,0 % s'il est mis en solution aqueuse à 0,050 mol · L^{-1}. Que vaut le K_a de cet acide à 25 °C ?**

❑ a. $7{,}20 \cdot 10^{-4}$

❑ b. $8{,}18 \cdot 10^{-4}$

❑ c. $6{,}81 \cdot 10^{-3}$

❑ d. $3{,}64 \cdot 10^{-2}$

❑ e. $4{,}16 \cdot 10^{-2}$

10. **Quels sont le pH d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque (ou acide formique) 0,50 mol · L^{-1} et celui de la même solution diluée dix fois ?**

❑ a. 2,48 et 2,52

❑ b. 2,02 et 2,52

❑ c. 2,02 et 2,54

❑ d. 2,54 et 2,61

❑ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

Copyright © 2017 Dunod.

11. **On dispose d'une solution aqueuse d'acide faible HA $8{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}. Sachant que le pH mesuré est de 2,80, que vaut la constante de basicité de A^- à 25 °C ?**

❑ a. $3{,}20 \cdot 10^{-5}$
❑ b. $3{,}20 \cdot 10^{-6}$
❑ c. $3{,}18 \cdot 10^{-10}$
❑ d. $3{,}18 \cdot 10^{-9}$
❑ e. Aucune de ces réponses n'est correcte.

12. **Lequel des mélanges suivants forme une solution tampon, dont le volume final sera de 500 mL après ajout d'eau ?**

❑ a. 0,250 mol d'aniline (= aminobenzène $C_6H_5NH_2$) et 0,500 mol d'HCl
❑ b. 0,250 mol d'aniline et 0,250 mol de NaOH
❑ c. 0,250 mol d'aniline et 0,125 mol d'HCl
❑ d. 0,250 mol de KNO_3 et 0,125 mol de NaOH
❑ e. 0,250 mol de KNO_3 et 0,125 mol d'HCl

13. **Une amine primaire, substance organique de formule générale RNH_2, est une base faible qui s'ionise dans l'eau selon l'équation :**



$$RNH_2\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons RNH_3^+\,(aq) + OH^-\,(aq)$$

(1) Si une solution en amine primaire 0,150 mol·L^{-1} est ionisée à 6,33 % à 25 °C, que vaut le K_b ?
(2) 1 L de solution aqueuse contient 0,120 mol de RNH_3Cl et 0,090 mol de RNH_2. Quel est son pH ?

❑ a. (1) $6{,}42 \cdot 10^{-4}$ – (2) 10,68
❑ b. (1) $6{,}42 \cdot 10^{-4}$ – (2) 10,93
❑ c. (1) $4{,}62 \cdot 10^{-2}$ – (2) 1,21
❑ d. (1) $4{,}62 \cdot 10^{-2}$ – (2) 12,54
❑ e. (1) $4{,}62 \cdot 10^{-2}$ – (2) 12,79

14. **L'arséniate d'hydrogène a trois constantes de dissociation. Quelle doit être la valeur du rapport $[HAsO_4^{2-}]/[H_2AsO_4^-]$ pour obtenir une solution tampon dont le pH est de 6,50 ?**

❑ a. 0,512
❑ b. 0,537
❑ c. 0,860
❑ d. 1,862
❑ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

15. **Pour préparer une solution tampon de pH voisin de 3,40, lequel des mélanges suivants utiliseriez-vous ?**

❑ a. NH_4NO_3 et NH_3
❑ b. HNO_2 et $NaNO_2$
❑ c. HClO et NaClO
❑ d. $NaHCO_3$ et Na_2CO_3
❑ e. CH_3COOH et CH_3COONa

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

16. **Parmi les mélanges suivants, lequel forme un mélange tampon dont le pH est le plus proche de 5,00 ?**

❑ a. 20,0 mL CH_3COOK 0,10 mol · L^{-1} + 20,0 mL HCl 0,10 mol · L^{-1}

❑ b. 10,0 mL CH_3COOK 0,10 mol · L^{-1} + 10,0 mL KOH 0,10 mol · L^{-1}

❑ c. 30,0 mL CH_3COOK 0,10 mol · L^{-1} + 10,0 mL HCl 0,10 mol · L^{-1}

❑ d. 10,0 mL CH_3COOK 0,10 mol · L^{-1} + 20,0 mL HCl 0,10 mol · L^{-1}

❑ e. 20,0 mL CH_3COOH 0,10 mol · L^{-1} + 10,0 mL KOH 0,10 mol · L^{-1}

17. **Quelle sera, en valeur absolue, la variation de pH si, à 500 mL d'une solution aqueuse constituée d'hydrogénophosphite de sodium 0,120 mol · L^{-1} et de dihydrogénophosphite de sodium 0,100 mol · L^{-1}, on ajoute 15,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène 0,100 mol · L^{-1} ?**

❑ a. 0,010

❑ b. 0,015

❑ c. 0,020

❑ d. 0,024

❑ e. 0,030

18. **Un volume de 7,00 mL d'un échantillon de vinaigre (solution d'un monoacide, l'acide acétique : CH_3COOH) est titré par une solution aqueuse de NaOH 0,352 mol · L^{-1}. L'équivalence est obtenue après addition de 14,25 mL d'hydroxyde de sodium.**
(1) Quelle est la concentration molaire de l'acide acétique dans le vinaigre ?
(2) Si la masse volumique du vinaigre est de 1,005 g · mL^{-1}, quel est le pourcentage en masse d'acide acétique dans celui-ci ?

❑ a. (1) $7{,}17 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1} – (2) $4{,}28 \cdot 10^{-3}$ %

❑ b. (1) $7{,}17 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1} – (2) $4{,}31 \cdot 10^{-3}$ %

❑ c. (1) $7{,}17 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1} – (2) 3,43 %

❑ d. (1) 0,717 mol · L^{-1} – (2) 42,8 %

❑ e. (1) 0,717 mol · L^{-1} – (2) 4,28 %

19. **Si on mélange, à 25 °C, 10,0 mL d'une solution aqueuse d'HCl $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1} à 10,0 mL d'une solution aqueuse de $Ba(OH)_2$ $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}, quel sera le pH de la solution obtenue ?**

❑ a. 3,0

❑ b. 3,5

❑ c. 6,8

❑ d. 7,0

❑ e. 7,2

20. **Quel est le pH d'une solution aqueuse obtenue en mélangeant 20,0 mL d'arséniate d'hydrogène aqueux, H_3AsO_4, 0,100 mol · L^{-1} et 4,00 mL de NaOH(*aq*) 0,500 mol · L^{-1} ?**

❑ a. 2,48

❑ b. 4,51

❑ c. 5,27

❑ d. 5,92

❑ e. 9,03

21. **Que vaut le pH de la solution obtenue en mélangeant 10,0 mL d'hydroxyde de potassium 1,00 mol · L^{-1} et 40,0 mL de cyanure d'hydrogène 0,25 mol · L^{-1} ?**

❑ a. 5,25

❑ b. 7,00

❑ c. 9,25

❑ d. 11,25

❑ e. Aucune de ces valeurs n'est correcte.

Copyright © 2017 Dunod.

22. **Quelle masse d'hydroxyde de potassium faut-il ajouter à 200 mL d'une solution aqueuse d'acide oxalique 0,020 mol · L^{-1} pour augmenter son pH d'une unité ?**

❏ a. 0,136 g
❏ b. 0,146 g
❏ c. 0,156 g
❏ d. 0,166 g
❏ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

23. **On titre 40,0 mL d'une solution aqueuse de carbonate de sodium 0,050 mol · L^{-1} par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène 0,100 mol · L^{-1}. Quelle proposition est correcte ?**

❏ a. Le pH de la solution initiale vaut 2,50.
❏ b. Le pH, après addition de 18,0 mL de solution acide, vaut 9,20.
❏ c. À la première équivalence, le pH vaut 8,34.
❏ d. Après addition de 28,0 mL d'acide, le pH est égal au pK_{a2} d'H_2CO_3.
❏ e. Aucune de ces réponses n'est correcte.

24. **Parmi les propositions suivantes, laquelle est correcte ?**

❏ a. On obtient un pH de 7,32 lorsqu'on mélange 15,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure de pyridinium ($C_5H_5N^+Cl^-$) 0,010 mol · L^{-1} avec 50,0 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium 112,0 mg · L^{-1}.
❏ b. Le bleu de thymol (basique) est un indicateur coloré approprié lorsqu'on titre une solution aqueuse de diméthylamine par HCl(*aq*).
❏ c. On obtient un tampon H_2CO_3/HCO_3^- lorsqu'on mélange 4,00 g de carbonate de sodium et 15,0 mL d'HCl(*aq*) 0,10 mol · L^{-1}.
❏ d. Il faut ajouter 300,0 µL de solution de nitrate d'hydrogène 34,0 % (m/V = 1,21 g · mL^{-1}) à 45,0 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum 0,02 mol · L^{-1} pour atteindre l'équivalence.
❏ e. On obtient un pH de 9,39 lorsqu'on ajoute 25,0 mg d'hydroxyde de sodium à une solution aqueuse de phénol (C_6H_5OH) 300,0 mg · L^{-1}.

25. **Lors du titrage d'un acide faible par une base forte, quel indicateur coloré conviendrait ?**

❏ a. Le bleu de bromophénol
❏ b. Le méthylorange
❏ c. Le vert de bromocrésol
❏ d. Le rouge de méthyle
❏ e. Aucun de ces indicateurs ne convient.

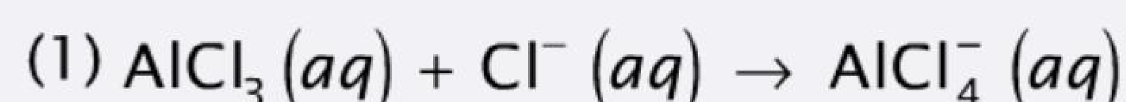
Retrouvez des QCM supplémentaires sur la page associée à l'ouvrage sur le site dunod.com.

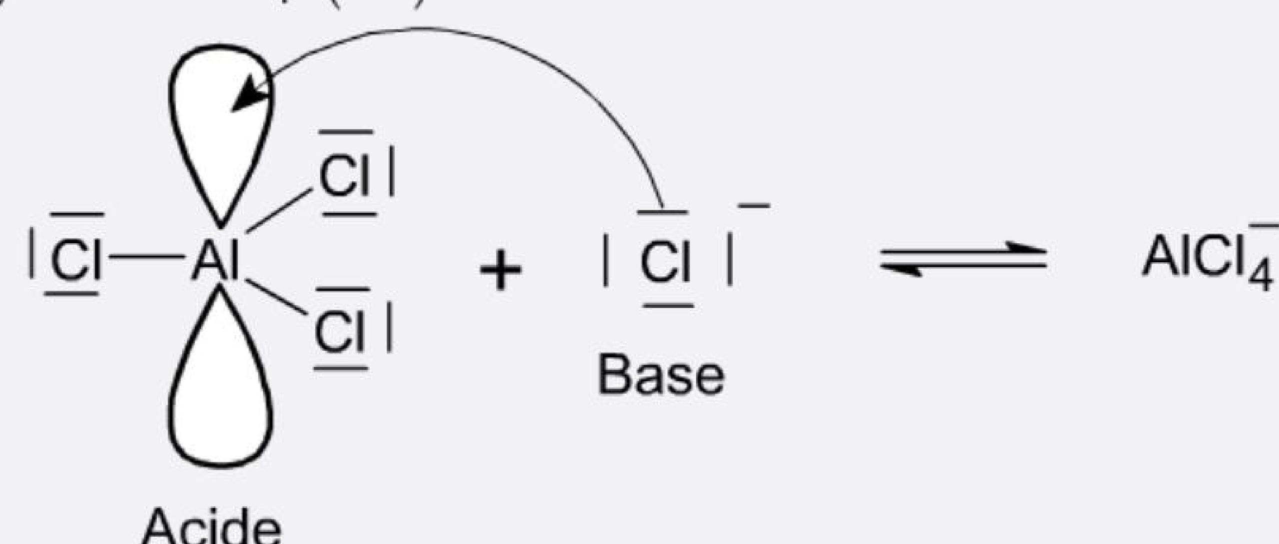


© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

Réponses

1. **c.** Analysons chaque réaction afin de voir s'il s'agit d'une réaction acido-basique :


(1) $AlCl_3\,(aq) + Cl^-\,(aq) \rightarrow AlCl_4^-\,(aq)$

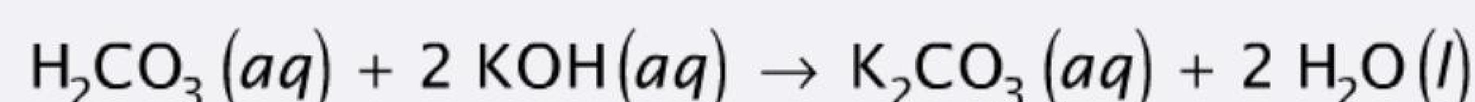


→ **Réaction acido-basique** au sens de Lewis (voir fiche 1).


(2) $K_2O(aq) + CO_2\,(aq) \rightarrow K_2CO_3\,(aq)$

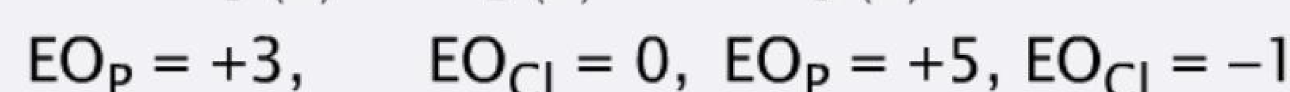

En phase aqueuse : $K_2O(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2\ KOH(aq)$ et $CO_2\,(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_2CO_3\,(aq)$


Oxyde basique *Base* *Oxyde acide* *Acide*


$$H_2CO_3\,(aq) + 2\ KOH(aq) \rightarrow K_2CO_3\,(aq) + 2\ H_2O(l)$$

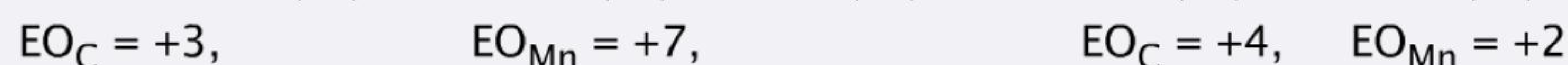
→ **Réaction acido-basique** au sens de Brønsted-Lowry (voir fiche 1).


(3) $PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g) \rightarrow PCl_5\,(g)$


$EO_P = +3$, $EO_{Cl} = 0$, $EO_P = +5$, $EO_{Cl} = -1$

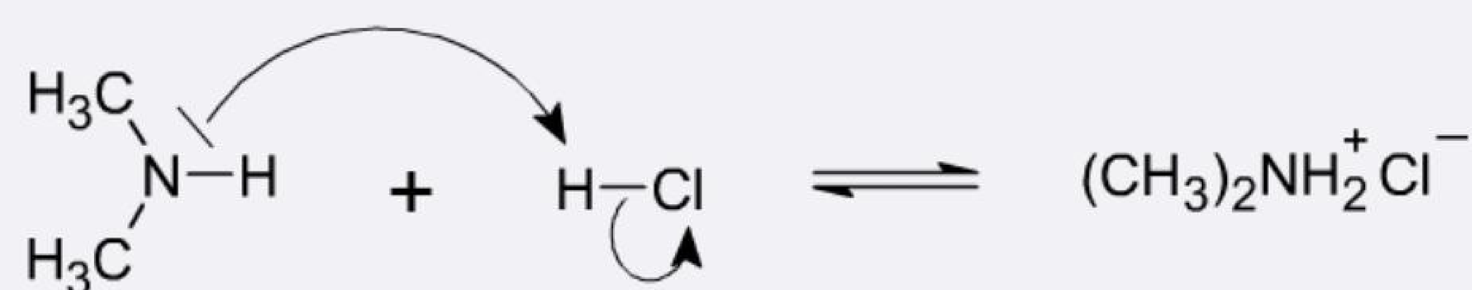
Les états d'oxydation (EO) de deux éléments varient au cours de la réaction. Cette réaction est une réaction d'oxydo-réduction.


(4) $5\ H_2C_2O_4\,(aq) + 2\ MnO_4^-\,(aq) + 6\ H^+\,(aq) \rightarrow 10\ CO_2\,(aq) + 2\ Mn^{2+}\,(aq) + 8\ H_2O(l)$


$EO_C = +3$, $EO_{Mn} = +7$, $EO_C = +4$, $EO_{Mn} = +2$

Dans cette réaction également, les états d'oxydation de certains éléments varient. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydo-réduction.


(5) $HCl(aq) + (CH_3)_2NH(aq) \rightarrow (CH_3)_2NH_2^+Cl^-\,(aq)$

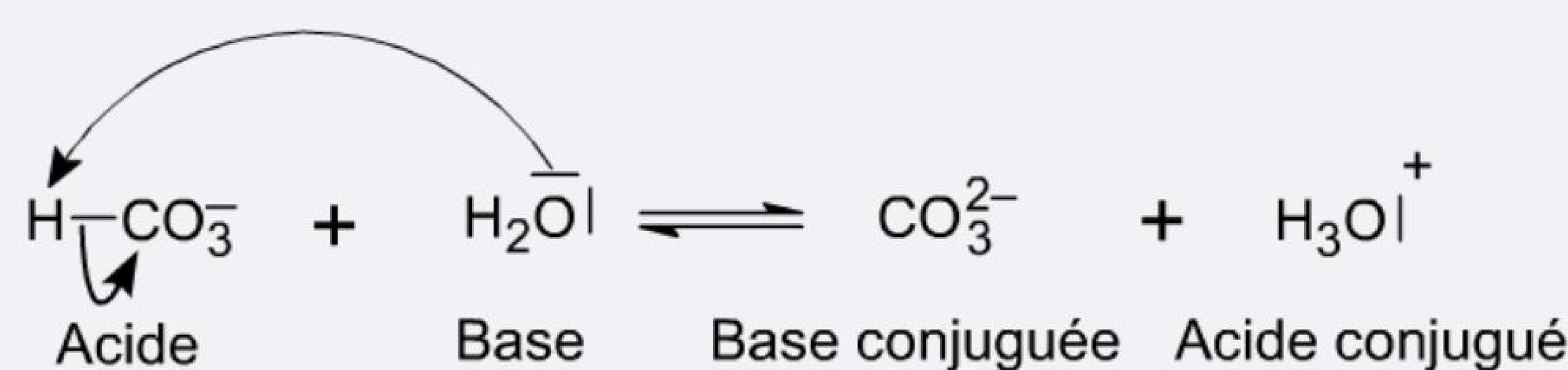


Dans cette réaction, il y a un transfert d'un proton (H^+) entre les deux réactifs. Il s'agit d'une **réaction acido-basique** au sens de Brønsted-Lowry (voir fiche 1).

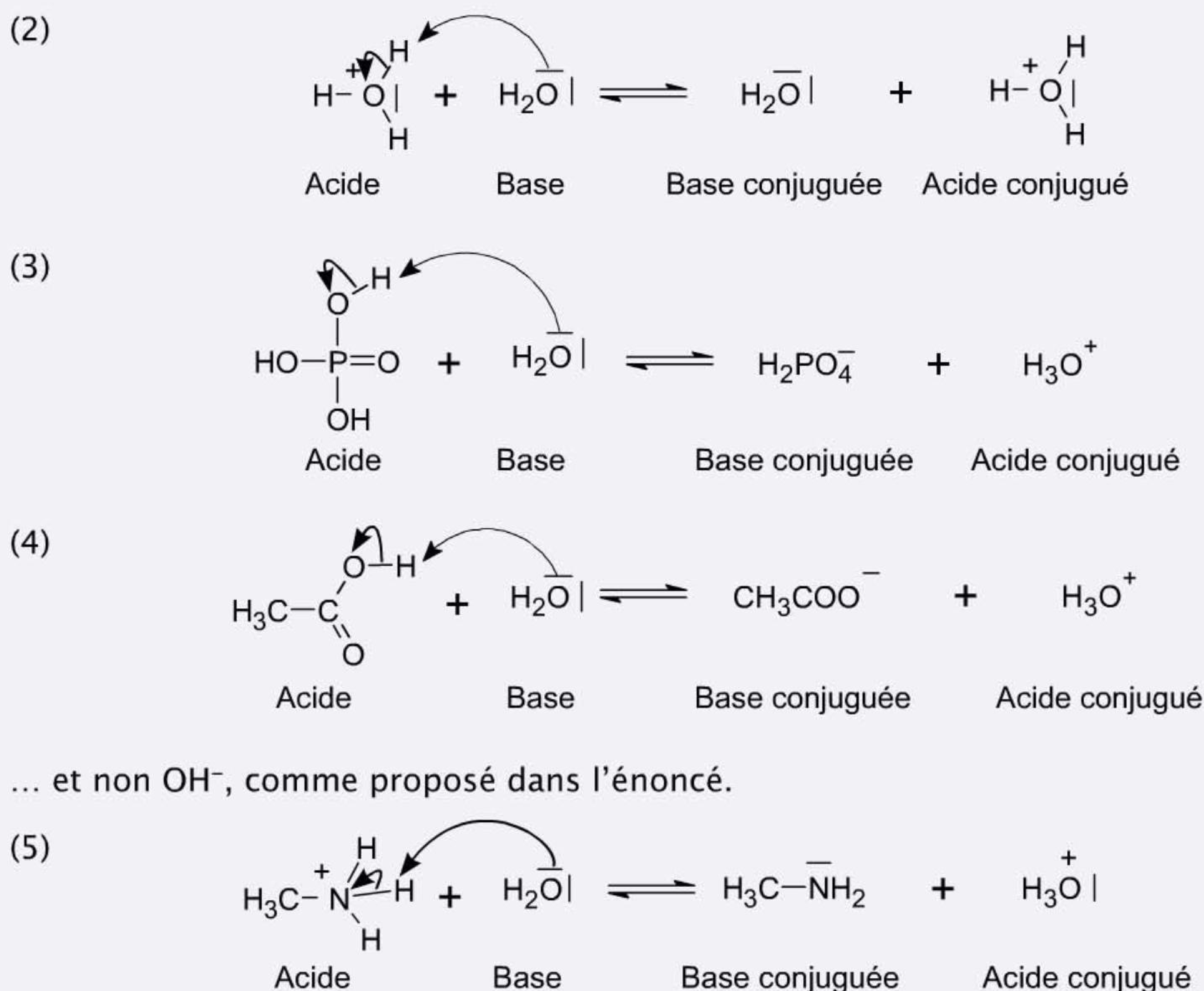
→ Les réactions acido-basiques sont : (1), (2) et (5)

2. **e.** Analysons chacune des propositions :

(1)



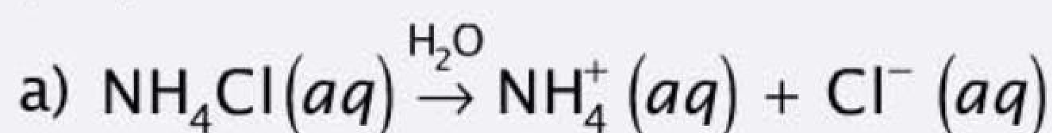
Copyright © 2017 Dunod.



… et non OH^-, comme proposé dans l'énoncé.

Les couples (1), (2), (3) et (5) sont des couples acide/base → La proposition **e)** est correcte.

3. **c.** Pour déterminer le caractère acide, basique ou neutre d'un sel, il suffit de regarder comment il se dissocie en phase aqueuse. Analysons le comportement, en phase aqueuse, de chaque sel proposé :

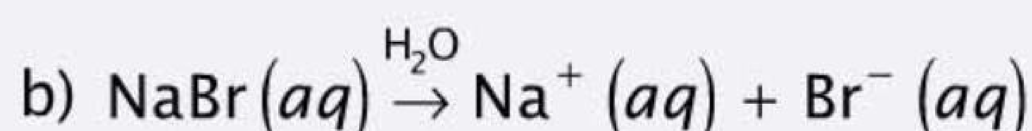


a) $NH_4Cl(aq) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$

· $NH_4^+(aq)$ est un acide faible : $K_a = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$ (voir table 6 des tables de constantes).

· $Cl^-(aq)$ est la base conjuguée de l'acide fort, $HCl(aq)$. Il s'agit donc d'un ion neutre d'un point de vue acido-basique (voir fiche 7).

→ Le sel $NH_4Cl(aq)$ est, par conséquent, un **sel acide**.

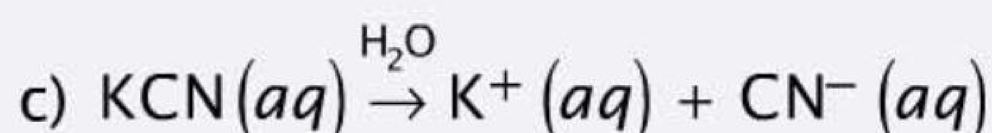


b) $NaBr(aq) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Br^-(aq)$

· $Na^+(aq)$ est l'acide conjugué de la base forte, $NaOH(aq)$. Il s'agit donc d'un ion neutre d'un point de vue acido-basique.

· $Br^-(aq)$ est la base conjuguée de l'acide fort, $HBr(aq)$ (voir fiche 8). Il s'agit donc à nouveau d'un ion neutre d'un point de vue acido-basique.

→ Le sel $NaBr(aq)$ est, par conséquent, un **sel neutre**.



c) $KCN(aq) \xrightarrow{H_2O} K^+(aq) + CN^-(aq)$

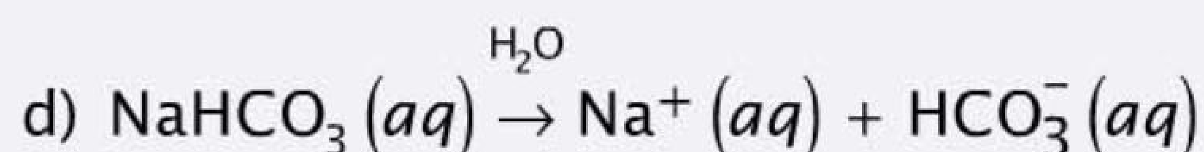
· $K^+(aq)$ est l'acide conjugué de la base forte, $KOH(aq)$. Il s'agit donc d'un ion neutre d'un point de vue acido-basique.

· $CN^-(aq)$ est la base faible conjuguée de l'acide faible, $HCN(aq)$ et sa constante de basicité est donnée par :

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{6{,}2 \cdot 10^{-10}} = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$$

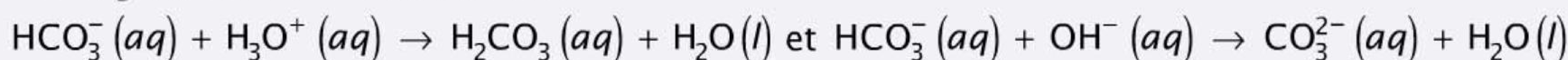
→ Le sel $KCN(aq)$ est, par conséquent, un **sel basique**.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.


d) $NaHCO_3(aq) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + HCO_3^-(aq)$

· $Na^+(aq)$ est un ion neutre d'un point de vue acido-basique (voir proposition a).

· $HCO_3^-(aq)$ est un ion amphotère :


$HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq) + H_2O(l)$ et $HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$

→ Le sel $NaHCO_3(aq)$ est, par conséquent, un ampholyte. La solution est **amphotère**.

Remarque

Une solution à caractère amphotère peut avoir un pH basique. Dans ce cas-ci :

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \times 4,7 \cdot 10^{-11}} = 4,60 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = - \log [H_3O^+]_{éq} = - \log (4,60 \cdot 10^{-9}) = 8,34$$

4. **b.** La constante de basicité K_b d'HS^- correspond à l'équation suivante :


$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^-(aq)$$

$$\text{avec } K_b = \frac{[H_2S]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[HS^-]_{éq}}$$

Remarque


La proposition c) $HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq)$ correspond à la constante d'acidité K_a d'HS^-, c'est-à-dire au K_{a2} d'H_2S.

5. **c.** Un acide est d'autant plus fort que son K_a est grand (voir table 6 des tables de constantes) et son pK_a petit :

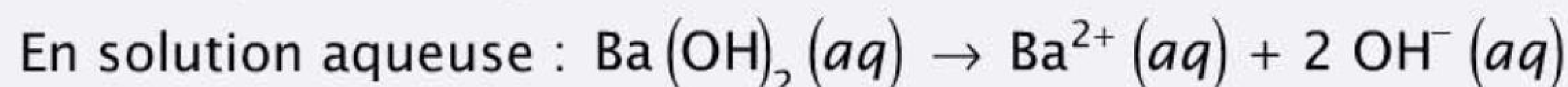
$HClO_2$ ($K_a = 1,1 \cdot 10^{-2}$) ; HNO_2 ($K_a = 5,6 \cdot 10^{-4}$) ; HNO_3 ($K_a > 1$) ; HCN ($K_a = 6,2 \cdot 10^{-10}$)

→ Classification par ordre décroissant, c'est-à-dire du plus fort au plus faible :


$$HNO_3 > HClO_2 > HNO_2 > HCN$$

6. **c.** $Ba(OH)_2(aq)$ est une base forte. Si pH = 10,50, alors pOH = 14 – pH = 3,50.

Comme pOH = – log [OH⁻] ; $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-3,50} = 3,16 \cdot 10^{-4}$ mol · L⁻¹


En solution aqueuse : $Ba(OH)_2(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

$$n_{Ba(OH)_2} = \frac{1}{2} n_{OH^-}$$

Comme le volume est identique :

$$C_{Ba(OH)_2} = \frac{1}{2} C_{OH^-} = \frac{1}{2} \times 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} = \mathbf{1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

7. **a.** Toutes les solutions proposées sont acides (a, b, c et e) ou neutre (d). La solution qui aura le pH le plus petit est la solution d'acide fort ($HClO_4$ ou HCl) la plus concentrée. → La proposition **a)** est correcte.

Vérifions notre réponse par calcul :

a) $HClO_4$ est un acide fort → pH = – log $[H_3O^+]$ = – log C_a = – log 2,00 = **–0,30**

b) CH_3COOH est un acide faible → $[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \times 0,20} = 1,90 \cdot 10^{-3}$ mol · L⁻¹

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$[H_3O^+]_{éq} < 5\ \% \text{ de } 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1} (= 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1})$$

Copyright © 2017 Dunod.

$\rightarrow$ pH = – log $[H_3O^+]_{éq}$ = – log $(1{,}90 \cdot 10^{-3})$ = 2,72

c) HCl est un acide fort $\rightarrow$ pH = – log $[H_3O^+]$ = – log C_a = – log 0,02 = 1,70

d) NaCl est un sel neutre (voir fiche 7) $\rightarrow$ pH = 7,00

e) HCOOH est un acide faible $\rightarrow$ $\left[H_3O^+\right]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a}$

$\left[H_3O^+\right]_{éq} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-4} \times 0{,}20} = 0{,}006 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$[H_3O^+]_{éq} < 5\,\%$ de 0,20 mol·L^{-1} (= $1 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}) $\rightarrow$ pH = – log $[H_3O^+]_{éq}$ = – log 0,006 = 2,22

$\rightarrow$ Le pH le plus petit est bien celui de la solution **a)**.

8. **d.** L'acide benzoïque (benzènecarboxylique) est un acide faible :



$$C_6H_5COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_5COO^-(aq)$$

	$C_{C_6H_5COOH}$ (mol·L^{-1})	$C_{H_3O^+}$ (mol·L^{-1})	$C_{C_6H_5COO^-}$ (mol·L^{-1})
Départ	0,048	~ 0	~ 0
À l'équilibre	0,048 – x	x	x



Conseil méthodologique

Dans ce chapitre, l'utilisation d'un tableau d'avancement est conseillée ; elle est aisée car tous les coefficients stœchiométriques sont unitaires.

Exprimons la constante d'acidité de l'acide :

$$K_a = \frac{\left[C_6H_5COO^-\right]_{éq} \cdot \left[H_3O^+\right]_{éq}}{\left[C_6H_5COOH\right]_{éq}} = \frac{x \cdot x}{0{,}048 - x} = 6{,}2 \cdot 10^{-5} \text{ avec } x = \left[H_3O^+\right]_{éq}$$

$$\rightarrow \left[H_3O^+\right]_{éq}^2 + 6{,}2 \cdot 10^{-5} \times \left[H_3O^+\right]_{éq} - 6{,}2 \cdot 10^{-5} \times 0{,}048 = 0$$



Conseil méthodologique

Rappel : Pour $a \cdot x^2 + b \cdot x + c = 0$: $\Delta = b^2 - 4 \cdot a \cdot c$

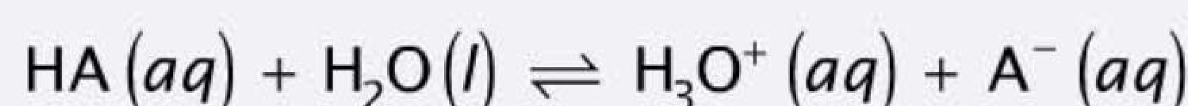
$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2 \cdot a}$$

La résolution de cette équation du second degré permet de trouver $[H_3O^+]_{éq}$: 0,0017 mol·L^{-1} et –0,0018 mol·L^{-1} (à rejeter car < 0).

Le pourcentage de dissociation α de l'acide benzoïque se calcule comme suit :

$$\alpha = \frac{\left[H_3O^+\right]_{éq}}{C_{C_6H_5COOH}} \cdot 100\,\% = \frac{0{,}0017}{0{,}048} \times 100\,\% = \mathbf{3{,}54\%}$$

9. **b.** Comme l'acide monoprotique a un pourcentage de dissociation de 12,0 %, nous pouvons conclure que cet acide est faible. Nous le noterons HA :



$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

	C_{HA} (mol·L^{-1})	$C_{H_3O^+}$ (mol·L^{-1})	C_{A^-} (mol·L^{-1})
Départ	0,050	~ 0	~ 0
À l'équilibre	0,050 – x	x	x

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Grâce au pourcentage de dissociation α :

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{C_{HA}} \cdot 100\ \% = \frac{x}{0,050} \times 100\ \% = 12,0\ \% \rightarrow x = 0,006$$

La constante d'acidité K_a vaut :

$$K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}} = \frac{x \cdot x}{0,050 - x} = \frac{(0,006)^2}{0,050 - 0,006} = \mathbf{8,18 \cdot 10^{-4}}$$

10. **c.** L'acide formique HCOOH est un acide faible (voir table 6 des tables de constantes) :


$$HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

• $C_a = 0,50\ mol \cdot L^{-1}$:

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \times 0,50} = 9,49 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$[H_3O^+]_{éq} < 5\ \%\ \text{de}\ 0,50\ mol \cdot L^{-1}\ (= 2,50 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1})$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (9,49 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,02}$$

• $C_a = 0,05\ mol \cdot L^{-1}$: $[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \times 0,05} = 3,0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$

La formule simplifiée ne peut être utilisée car la règle des 5 % n'est pas respectée :

$$[H_3O^+]_{éq} > 5\ \%\ \text{de}\ 0,050\ mol \cdot L^{-1}\ (= 2,50 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1})$$

L'équation du second degré doit être résolue : $[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot (C_a - [H_3O^+]_{éq})}$

$$[H_3O^+]_{éq}^2 + K_a \cdot [H_3O^+]_{éq} - K_a \cdot C_a = 0$$

$$[H_3O^+]_{éq}^2 + 1,8 \cdot 10^{-4} \times [H_3O^+]_{éq} - 1,8 \cdot 10^{-4} \times 0,05 = 0$$

$[H_3O^+]_{éq}$ peut prendre deux valeurs : $2,91 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$ et $-3,09 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$ (à rejeter car < 0).

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (2,91 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,54}$$

11. **c.** Soit un acide faible HA : $HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$

Si pH = 2,80 $\rightarrow [H_3O^+]_{éq} = 10^{-2,80} = 1,585 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$

Comme la règle des 5 % est respectée : $[H_3O^+]_{éq} < 5\ \%$ de $8,00 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ (= $4,00 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$), l'application de la formule simplifiée est justifiée :

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

$$1,585 \cdot 10^{-3} = \sqrt{K_a \times 8,00 \cdot 10^{-2}} \rightarrow K_a = 3,1 \cdot 10^{-5}$$

La constante de basicité K_b de A^- vaut :

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{3,1 \cdot 10^{-5}} = \mathbf{3,2 \cdot 10^{-10}}$$

Autre méthode pour trouver K_a :

$$K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}}$$

Comme $[H_3O^+]_{éq} = [A^-]_{éq}$: $K_a = \dfrac{[H_3O^+]_{éq}^2}{C_a - [H_3O^+]_{éq}} = \dfrac{(1,585 \cdot 10^{-3})^2}{8,00 \cdot 10^{-2} - 1,585 \cdot 10^{-3}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$

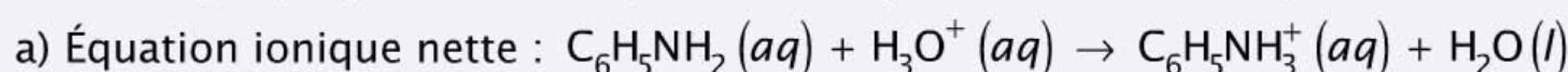
Copyright © 2017 Dunod.



Conseil méthodologique

L'utilisation de la formule simplifiée apporte un gain de temps dans les calculs. Cependant, l'équation du second degré peut TOUJOURS être utilisée et donne un résultat plus précis.

12. **c.** Une solution tampon est une solution constituée d'un acide faible et de sa base faible conjuguée. Pour chaque proposition, analysons la composition du milieu après réaction.



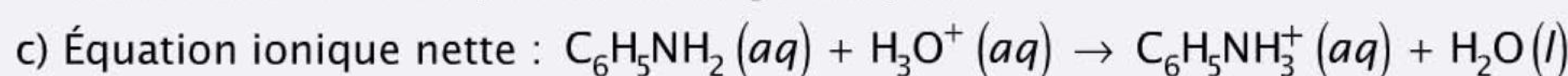
a) Équation ionique nette : $C_6H_5NH_2(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow C_6H_5NH_3^+(aq) + H_2O(l)$

	$n_{C_6H_5NH_2}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	$n_{C_6H_5NH_3^+}$ **(mol)**
Départ	0,250	0,500	-
Après réaction	~ 0	0,250	0,250
Composition du milieu	–	Acide fort	Acide faible

Après réaction, il y a, dans le milieu, un excès d'acide fort (HCl) et un sel acide faible ($C_6H_5NH_3^+$).
→ Cette solution n'est pas un mélange tampon.

b) On mélange une base faible ($C_6H_5NH_2$) et une base forte (NaOH). La quantité d'acide faible conjugué ($C_6H_5NH_3^+$), formé suite à la présence d'H_2O, est négligeable.

→ Cette solution n'est pas un mélange tampon.



c) Équation ionique nette : $C_6H_5NH_2(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow C_6H_5NH_3^+(aq) + H_2O(l)$

	$n_{C_6H_5NH_2}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	$n_{C_6H_5NH_3^+}$ **(mol)**
Départ	0,250	0,125	-
Après réaction	0,125	~ 0	0,125
Composition du milieu	Base faible	-	Acide faible conjugué

Il y a, dans le milieu, après réaction, une base faible ($C_6H_5NH_2$) et son acide faible conjugué ($C_6H_5NH_3^+$) en quantités identiques. → La solution obtenue est un **milieu tampon**.

d) On mélange un sel neutre (KNO_3) et une base forte (NaOH).

→ Cette situation ne correspond pas à un mélange tampon.

e) On mélange un sel neutre (KNO_3) et un acide fort (HCl).

→ Cette situation ne correspond pas à un mélange tampon.

13. **a.** (1) L'amine RNH_2 est une base faible :



$$RNH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons RNH_3^+(aq) + OH^-(aq)$$

	C_{RNH_2} **(mol·L⁻¹)**	$C_{RNH_3^+}$ **(mol·L⁻¹)**	C_{OH^-} **(mol·L⁻¹)**
Départ	0,150	~ 0	~ 0
À l'équilibre	0,150 – x	x	x

Grâce au degré d'ionisation α :

$$\alpha = \frac{[OH^-]_{éq}}{C_{RNH_2}} \cdot 100\ \% = \frac{x}{0{,}150} \times 100\ \% = 6{,}33\ \% \rightarrow x = 0{,}0095$$

La constante de basicité K_b vaut :

$$K_b = \frac{[RNH_3^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[RNH_2]_{éq}} = \frac{x \cdot x}{0{,}150 - x} = \frac{(0{,}0095)^2}{0{,}150 - 0{,}0095} = 6{,}42 \cdot 10^{-4}$$

(2) Si le milieu contient, à la fois, l'acide faible RNH_3^+ et sa base faible conjuguée RNH_2 dans des proportions comparables, cette solution est un milieu tampon :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b} \text{ et } K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{6{,}42 \cdot 10^{-4}} = 1{,}56 \cdot 10^{-11}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Le volume de la solution étant de 1 L : $[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b} \rightarrow [H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{n_a}{n_b}$

$$[H_3O^+]_{éq} = 1{,}56 \cdot 10^{-11} \times \frac{0{,}120}{0{,}090} = 2{,}08 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (2{,}08 \cdot 10^{-11}) = \mathbf{10{,}68}$$

L'utilisation de l'équation de Henderson-Hasselbalch donnera le même pH :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} = 10{,}81 + \log \frac{0{,}090}{0{,}120} = \mathbf{10{,}68}$$

14. **b.** $H_2AsO_4^-$ et $HAsO_4^{2-}$ sont liés par la constante d'acidité K_{a2} de l'arséniate d'hydrogène H_3AsO_4 :



$$H_3AsO_4\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2AsO_4^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad K_{a1}$$



$$\mathbf{H_2AsO_4^-\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HAsO_4^{2-}\,(aq) + H_3O^+\,(aq)} \qquad K_{a2}$$



$$HAsO_4^{2-}\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons AsO_4^{3-}\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad K_{a3}$$

Pour calculer le pH d'une solution tampon avec ce couple acido-basique, nous utilisons la formule :

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{C_b}{C_a}$$

$$6{,}50 = 6{,}77 + \log \frac{[HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} \rightarrow -0{,}27 = \log \frac{[HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]}$$

$$\rightarrow \frac{[HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} = 10^{-0{,}27} = \mathbf{0{,}537}$$

15. **b.** Pour préparer une solution tampon efficace, il faut choisir un couple acide faible/base faible conjuguée dont le pK_a est le plus proche possible du pH souhaité pour la solution. Un mélange tampon est en effet efficace dans une zone de pH = $pK_a \pm 1$ (voir fiche 13). Pour chaque couple proposé, calculons le pK_a à partir du K_a de l'acide faible (voir table 6 des tables de constantes) : $pK_a = -\log K_a$

a) NH_4^+/NH_3 : $K_a = 5{,}6 \cdot 10^{-10} \rightarrow pK_a = -\log (5{,}6 \cdot 10^{-10}) = 9{,}25$

b) HNO_2/NO_2^- : $K_a = 5{,}6 \cdot 10^{-4} \rightarrow pK_a = -\log (5{,}6 \cdot 10^{-4}) = 3{,}25$

c) $HClO/ClO^-$: $K_a = 4{,}0 \cdot 10^{-8} \rightarrow pK_a = -\log (4{,}0 \cdot 10^{-8}) = 7{,}40$

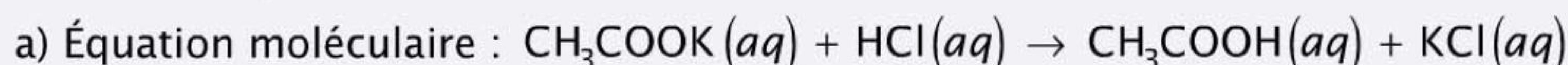
d) HCO_3^-/CO_3^{2-} : $K_{a2} = 4{,}7 \cdot 10^{-11} \rightarrow pK_a = -\log (4{,}7 \cdot 10^{-11}) = 10{,}33$

e) CH_3COOH/CH_3COO^- : $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \rightarrow pK_a = -\log (1{,}8 \cdot 10^{-5}) = 4{,}74$

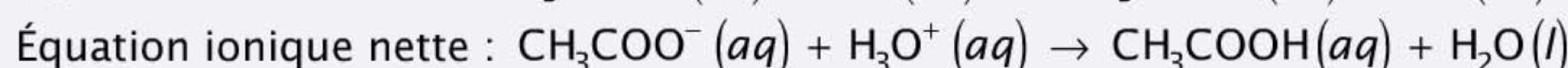
Le couple HNO_2/NO_2^- a le pK_a le plus proche du pH souhaité (pH = 3,40).

→ La proposition **b)** est correcte.

16. **c.** Analysons chaque mélange, regardons si nous avons une solution tampon et, dans l'affirmative, calculons le pH :



a) Équation moléculaire : $CH_3COOK\,(aq) + HCl\,(aq) \rightarrow CH_3COOH\,(aq) + KCl\,(aq)$



Équation ionique nette : $CH_3COO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \rightarrow CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l)$



Conseil méthodologique

Rappel : pour trouver la quantité de matière : $n = C \cdot V$

	$n_{CH_3COO^-}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	n_{CH_3COOH} **(mol)**
Départ	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	–	Acide faible

Copyright © 2017 Dunod.

Après réaction, il reste un acide faible (CH_3COOH) dans le milieu.

b) En mélangeant CH_3COOK (sel basique) avec KOH (base forte), nous obtenons une solution ne correspondant pas à une solution tampon.

c) Équation ionique nette : $CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + H_2O(l)$

	$n_{CH_3COO^-}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	n_{CH_3COOH} **(mol)**
Départ	$30{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 3{,}00 \cdot 10^{-3}$	$10{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$3{,}0 \cdot 10^{-3} - 1{,}0 \cdot 10^{-3} = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Après réaction, il y a, dans le milieu, une base faible (CH_3COO^-) et son acide faible conjugué (CH_3COOH) en proportions similaires. Par conséquent, le milieu est un **milieu tampon** :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Comme le volume total de solution est le même pour l'acide et la base, cette expression peut se simplifier :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{n_a}{n_b} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \times \frac{1{,}00 \cdot 10^{-3}}{2{,}00 \cdot 10^{-3}} = 9{,}00 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (9{,}00 \cdot 10^{-6}) = 5{,}04$$

On peut également utiliser l'équation de Henderson-Hasselbalch pour calculer le pH :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a} = 4{,}74 + \log \frac{2{,}00 \cdot 10^{-3}}{1{,}00 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{5{,}04}$$

d) Équation ionique nette : $CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + H_2O(l)$

	$n_{CH_3COO^-}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	n_{CH_3COOH} **(mol)**
Départ	$10{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	$2{,}00 \cdot 10^{-3} - 1{,}00 \cdot 10^{-3} = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	Acide fort	Acide faible

Après réaction, il reste un excès d'acide fort (HCl) et un acide faible (CH_3COOH) dans le milieu. Cette situation ne correspond pas à un milieu tampon.

e) Équation moléculaire : $CH_3COOH(aq) + KOH(aq) \rightarrow CH_3COOK(aq) + H_2O(l)$

Équation ionique nette : $CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$

	n_{CH_3COOH} **(mol)**	n_{OH^-} **(mol)**	$n_{CH_3COO^-}$ **(mol)**
Départ	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$10{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$2{,}00 \cdot 10^{-3} - 1{,}00 \cdot 10^{-3} = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Après réaction, il reste, dans le milieu, un acide faible (CH_3COOH) et sa base faible conjuguée (CH_3COO^-) dans des proportions identiques. Par conséquent, la solution est un **milieu tampon** :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Comme le volume total de solution est le même pour l'acide et la base, cette expression peut se simplifier :

$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = K_a \cdot \frac{n_a}{n_b} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{1,00 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^{-3}} = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (1,80 \cdot 10^{-5}) = 4,74$$

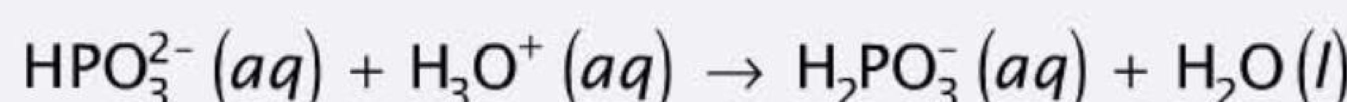
→ La solution tampon avec le pH le plus proche de 5,00 est obtenue en réalisant le mélange proposé en **c)**.

17. **d.** Au départ, la solution est constituée d'un acide faible ($H_2PO_3^-$) et de sa base faible conjuguée (HPO_3^{2-}) dans des proportions équivalentes. C'est une solution tampon :

$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = K_{a2} \cdot \frac{C_a}{C_b} = 2,0 \cdot 10^{-7} \times \frac{0,100}{0,120} = 1,67 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (1,67 \cdot 10^{-7}) = 6,78$$

HCl va réagir avec la base faible présente dans le tampon, selon la réaction :


$$HPO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_2PO_3^-(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{HPO_3^{2-}}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	$n_{H_2PO_3^-}$ **(mol)**
Départ	$500 \cdot 10^{-3} \times 0,12$ $= 0,060$	$15,0 \cdot 10^{-3} \times 0,10$ $= 1,50 \cdot 10^{-3}$	$500 \cdot 10^{-3} \times 0,10$ $= 0,050$
À l'équilibre	$6,00 \cdot 10^{-2} - 1,50 \cdot 10^{-3}$ $= 5,85 \cdot 10^{-2}$	~ 0	$5,00 \cdot 10^{-2} + 1,50 \cdot 10^{-3}$ $= 5,15 \cdot 10^{-2}$

Le milieu reste un milieu tampon, puisque les deux composantes sont toujours présentes :

$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = K_{a2} \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Comme le volume total de solution est le même pour l'acide et la base, on peut simplifier cette expression et écrire :

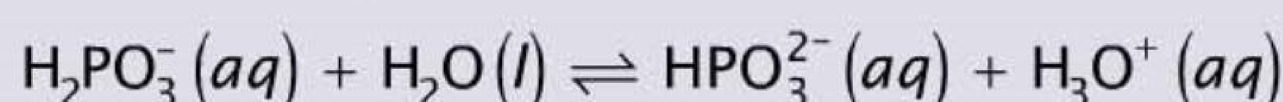
$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = K_{a2} \cdot \frac{n_a}{n_b} = 2,0 \cdot 10^{-7} \times \frac{5,15 \cdot 10^{-2}}{5,85 \cdot 10^{-2}} = 1,76 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$



Conseil méthodologique

Dans ce tampon, les espèces impliquées sont HPO_3^{2-} et $H_2PO_3^-$ (deux ampholytes).

Ces deux espèces interviennent dans l'équation de deuxième ionisation de H_3PO_3 :

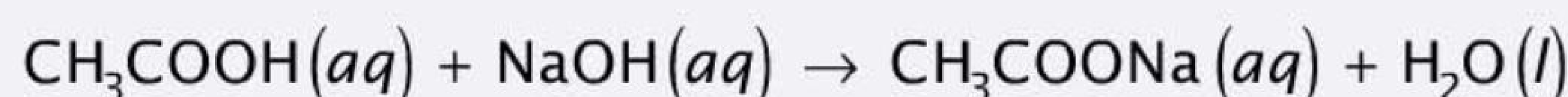

$$H_2PO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HPO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Dès lors, la constante d'acidité à utiliser pour le calcul de $[H_3O^+]_{éq}$ est bien le K_{a2}.

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (1,76 \cdot 10^{-7}) = 6,754$$

$$\rightarrow \Delta pH = 6,778 - 6,754 = \mathbf{0,024}$$

18. **e.** (1) Soit l'équation moléculaire de la réaction :


$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l)$$

À l'équivalence : $n_{CH_3COOH} = n_{NaOH}$

$\rightarrow n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,352 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 14,25 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$C_{CH_3COOH} = \frac{n_{CH_3COOH}}{V_{CH_3COOH}} = \frac{5,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{7,00 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = \mathbf{0,717 \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

(2) Comme $C_{CH_3COOH} = 0,717 \text{ mol} \cdot L^{-1}$: dans 1 L de solution, il y a 0,717 mol de CH_3COOH :

$$n_{CH_3COOH} = \frac{m_{CH_3COOH}}{M_{CH_3COOH}} \rightarrow m_{CH_3COOH} = n_{CH_3COOH} \cdot M_{CH_3COOH}$$

$$m_{CH_3COOH} = 0,717 \text{ mol} \times 60,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 43,06 \text{ g}$$

Copyright © 2017 Dunod.

$$\text{Pourcentage en masse} = \left(\frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse totale de la solution}}\right) \cdot 100\ \%$$

Pour trouver la masse totale de la solution, utilisons la masse volumique.

La masse volumique peut être traduite comme suit :

1 mL de solution pèse 1,005 g.

Donc, 1 L de solution a une masse de 1 005 g.

$$\rightarrow \text{Pourcentage en masse} = \frac{43{,}06\ \text{g}}{1\,005\ \text{g}} \times 100\ \% = \mathbf{4{,}28\ \%}$$

Autre méthode :

$$C_{CH_3COOH} = \left(\frac{m}{V}\right)_{\text{Solution}} \cdot \frac{w_{CH_3COOH}}{M_{CH_3COOH}} \rightarrow w_{CH_3COOH} = \frac{C_{CH_3COOH} \cdot M_{CH_3COOH}}{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{Solution}}}$$

$$w_{CH_3COOH} = \frac{0{,}717\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 60{,}06\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1\,005\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}} = \mathbf{4{,}28\ \%}$$

19. **d.**  $Ba(OH)_2(aq) + 2\ HCl(aq) \rightarrow BaCl_2(aq) + 2\ H_2O(l)$

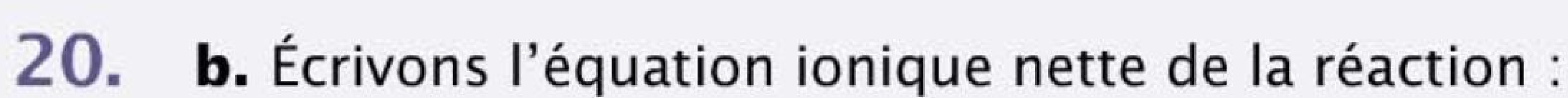
Calculons les quantités de matière de chaque réactif :

$$n_{Ba(OH)_2} = C_{Ba(OH)_2} \cdot V_{Ba(OH)_2} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 1 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}$$

$$n_{HCl} = C_{HCl} \cdot V_{HCl} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 2 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}$$

Selon la stœchiométrie de la réaction : $n_{Ba(OH)_2} = \frac{1}{2} n_{HCl}$

En tenant compte des quantités de matière, nous voyons que cette dernière condition est respectée. L'équivalence entre la base forte $Ba(OH)_2$ et l'acide fort HCl est atteinte. Par conséquent, la solution sera neutre et son pH sera égal à **7,00**.

20.  **b.** Écrivons l'équation ionique nette de la réaction :



$$H_3AsO_4(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2AsO_4^-(aq) + H_2O(l)$$

 **Conseil méthodologique**

Écrivez toujours une équation par proton capté ou cédé (soit par ionisation).

Établissons un tableau d'avancement :

	H_3AsO_4 **(mol)**	n_{OH^-} **(mol)**	$n_{H_2AsO_4^-}$ **(mol)**
Départ	$20{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}500 = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	–	Ampholyte

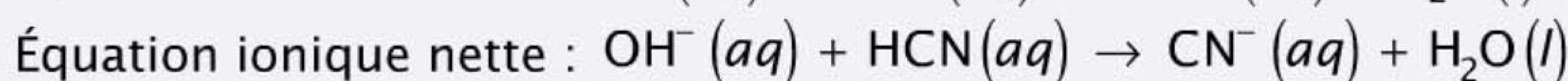
Après réaction, on trouve, dans le milieu, un ampholyte ($H_2AsO_4^-$) et de l'eau.

Le calcul du pH d'une solution amphotère se base uniquement sur les valeurs de K_{a1} et K_{a2} :

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{5{,}5 \cdot 10^{-3} \times 1{,}7 \cdot 10^{-7}} = 3{,}06 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log(3{,}06 \cdot 10^{-5}) = \mathbf{4{,}51}$$

21. **d.**  Équation moléculaire : $KOH(aq) + HCN(aq) \rightarrow KCN(aq) + H_2O(l)$

 Équation ionique nette : $OH^-(aq) + HCN(aq) \rightarrow CN^-(aq) + H_2O(l)$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

	n_{OH^-} (mol)	n_{HCN} (mol)	n_{CN^-} (mol)
Départ	$10{,}0\cdot10^{-3}\times1{,}00 = 1{,}00\cdot10^{-2}$	$40{,}0\cdot10^{-3}\times0{,}25 = 1{,}00\cdot10^{-2}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$1{,}00\cdot10^{-2}$
Composition du milieu	–	–	Base faible

Après réaction, il reste, dans le milieu, une base faible (CN^-) et de l'eau :

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{6{,}2\cdot10^{-10}} = 1{,}6\cdot10^{-5}$$

$$C_b = \frac{n_{CN^-}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{1{,}00\cdot10^{-2}\text{ mol}}{(10{,}0+40{,}0)\cdot10^{-3}\text{ L}} = 0{,}200\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_b\cdot C_b} = \sqrt{1{,}6\cdot10^{-5}\times0{,}200} = 0{,}0018\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$[OH^-]_{éq} < 5\ \%\text{ de }0{,}20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\ (= 0{,}010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$pOH = -\log[OH^-]_{éq} = -\log 0{,}0018 = 2{,}75$$

$$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 2{,}75 = \mathbf{11{,}25}$$

22. **e.** L'acide oxalique est un acide faible (voir table 6 des tables de constantes) :



$$HOOCCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HOOCCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Cet équilibre est caractérisé par le K_{a1} de l'acide oxalique.

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_{a1}\cdot C_a} = \sqrt{5{,}6\cdot10^{-2}\times0{,}020} = 0{,}0335\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La formule simplifiée ne peut être utilisée car la règle des 5 % n'est pas respectée :

$[H_3O^+]_{éq} > 5\ \%$ de $0{,}020$ mol·L^{-1} (= 0,001 mol·L^{-1}). L'équation du second degré doit être résolue :

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_{a1}\cdot\left(C_a - [H_3O^+]_{éq}\right)}$$

$$[H_3O^+]^2_{éq} + K_{a1}\cdot[H_3O^+]_{éq} - K_{a1}\cdot C_a = 0$$

$$[H_3O^+]^2_{éq} + 5{,}6\cdot10^{-2}\times[H_3O^+]_{éq} - 5{,}6\cdot10^{-2}\times0{,}020 = 0$$

$[H_3O^+]_{éq}$ peut prendre deux valeurs : 0,0156 mol·L^{-1} et –0,0716 mol·L^{-1} (à rejeter car < 0)

$$pH = -\log[H_3O^+]_{éq} = -\log 0{,}0156 = 1{,}81$$

L'ajout d'hydroxyde de potassium à la solution aqueuse d'acide oxalique va faire augmenter son pH, selon l'équation ionique nette : $HOOCCOOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow HOOCCOO^-(aq) + H_2O(l)$

Si le pH ne monte que d'une unité (pH = 2,81), le milieu sera composé d'HOOCCOOH et d'$HOOCCOO^-$:

	$n_{HOOCCOOH}$ (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{HOOCCOO^-}$ (mol)
Départ	$200\cdot10^{-3}\times0{,}020 = 4{,}00\cdot10^{-3}$	n_{KOH}	–
Après réaction	$4{,}00\cdot10^{-3} - n_{KOH}$	~ 0	n_{KOH}
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

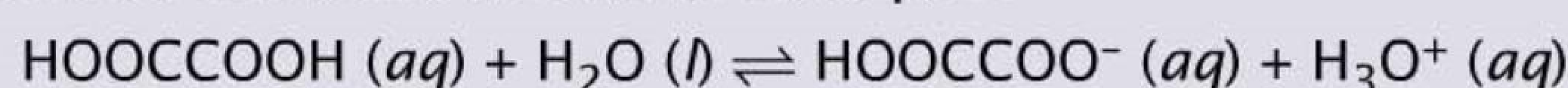
Le milieu est un milieu tampon :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_{a1}\cdot\frac{C_a}{C_b}\text{ ou }pH = pK_{a1} + \log\frac{C_b}{C_a}$$



Conseil méthodologique

Dans ce tampon, les espèces impliquées sont HOOCCOOH et $HOOCCOO^-$. Ces deux espèces interviennent dans l'équation de première ionisation de l'acide oxalique :



$$HOOCCOOH\ (aq) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons HOOCCOO^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$

Dès lors, la constante d'acidité à utiliser dans la formule de $[H_3O^+]_{éq}$ est bien le K_{a1}.

Copyright © 2017 Dunod.

Comme le volume total de solution est le même pour l'acide et la base, on peut simplifier cette expression et écrire :

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{n_b}{n_a}$$

$$2,81 = 1,25 + \log \frac{n_{KOH}}{4,00 \cdot 10^{-3} - n_{KOH}} \rightarrow 1,56 = \log \frac{n_{KOH}}{4,00 \cdot 10^{-3} - n_{KOH}}$$

$$\rightarrow 36,31 = \frac{n_{KOH}}{4,00 \cdot 10^{-3} - n_{KOH}} \rightarrow n_{KOH} = 3,89 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

La masse d'hydroxyde de potassium nécessaire est de :

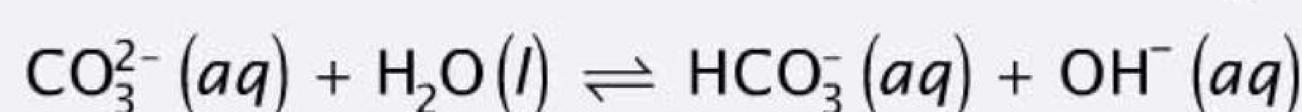
$$m_{KOH} = n_{KOH} \cdot M_{KOH} = 3,89 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \times 56,11\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,218\ \text{g}$$

Aucune des solutions numériques proposées n'est correcte.

→ La proposition **e)** est correcte.

23. **c.** Soit une solution aqueuse de Na_2CO_3 0,050 mol · L^{-1} :

a) Calculons le pH de cette solution, soit celle d'une base faible (CO_3^{2-}) :



$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$$

À cette équation correspondent le K_{b1} de CO_3^{2-} et le K_{a2} d'H_2CO_3 (voir fiche 19).

$$[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_{b1} \cdot C_b} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{a2}} \cdot C_b} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} \times 0,050} = 3,26 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La formule simplifiée ne peut être utilisée car la règle des 5 % n'est pas respectée :

$[OH^-]_{éq} > 5$ % de 0,050 mol · L^{-1} (= $2,50 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}). L'équation du second degré doit être résolue :

$$[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_{b1} \cdot (C_b - [OH^-]_{éq})}$$

$$[OH^-]^2_{éq} + K_{b1} \cdot [OH^-]_{éq} - K_{b1} \cdot C_b = 0$$

$$[OH^-]^2_{éq} + 2,1 \cdot 10^{-4} \times [OH^-]_{éq} - 2,1 \cdot 10^{-4} \times 0,050 = 0$$

$[OH^-]_{éq}$ peut prendre deux valeurs : $3,16 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1} et $-3,36 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1} (à rejeter car < 0).

$$pOH = -\log [OH^-]_{éq} = -\log (3,16 \cdot 10^{-3}) = 2,50$$

pH = 14,00 – pOH = 14,00 – 2,50 = 11,50 → La proposition a) est fausse.

b) L'ajout d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène provoque une réaction dont l'équation ionique nette est : $CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$

	$n_{CO_3^{2-}}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	$n_{HCO_3^-}$ **(mol)**
Départ	$40,0 \cdot 10^{-3} \times 0,050$ $= 2,00 \cdot 10^{-3}$	$18,0 \cdot 10^{-3} \times 0,100$ $= 1,80 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$2,00 \cdot 10^{-3} - 1,80 \cdot 10^{-3}$ $= 0,20 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$1,80 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Après réaction, le milieu contient une base faible (CO_3^{2-}) et son acide faible conjugué (HCO_3^-) dans des proportions similaires. La solution est donc un milieu tampon, dont le couple acide faible/base faible intervient dans la 2^e ionisation d'H_2CO_3 :



$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Cette équation est donc caractérisée par le K_{a2} d'H_2CO_3.

Il vient :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_{a2} \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Le volume total de solution étant le même pour l'acide et pour la base, on peut simplifier cette expression et écrire : $\left[H_3O^+\right]_{éq} = K_{a2} \cdot \frac{n_a}{n_b} = 4,7 \cdot 10^{-11} \times \frac{1,80 \cdot 10^{-3}}{0,20 \cdot 10^{-3}} = 4,23 \cdot 10^{-10}$ mol · L⁻¹

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (4,23 \cdot 10^{-10}) = 9,37$$ → La proposition b) est fausse.

c) À la première équivalence, le milieu contient un ampholyte (HCO_3^-) et de l'eau :

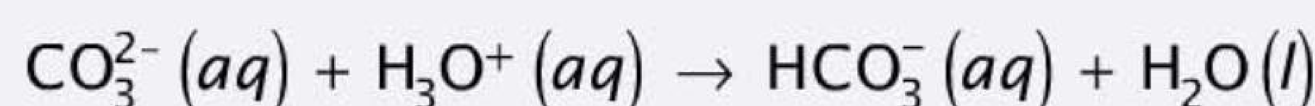
	$n_{CO_3^{2-}}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	$n_{HCO_3^-}$ **(mol)**
Départ	$40,0 \cdot 10^{-3} \times 0,050$ $= 2,00 \cdot 10^{-3}$	$20,0 \cdot 10^{-3} \times 0,100$ $= 2,00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$2,00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	–	Ampholyte

Le calcul du pH d'une solution amphotère se base uniquement sur les valeurs de K_{a1} et K_{a2} :

$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \times 4,7 \cdot 10^{-11}} = 4,60 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (4,60 \cdot 10^{-9}) = \mathbf{8,34}$$ → La proposition **c)** est correcte.

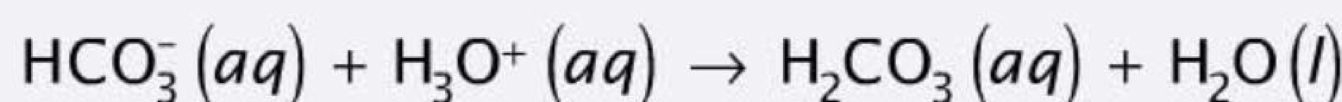
d) L'ajout de 28,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène provoque une réaction dont l'équation ionique nette est :



$$CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{CO_3^{2-}}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	$n_{HCO_3^-}$ **(mol)**
Départ	$40,0 \cdot 10^{-3} \times 0,050$ $= 2,00 \cdot 10^{-3}$	$28,0 \cdot 10^{-3} \times 0,100$ $= 2,80 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	$2,80 \cdot 10^{-3} - 2,00 \cdot 10^{-3}$ $= 0,80 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	Acide fort	Ampholyte

Le milieu contient un excès d'acide fort (HCl) et un ampholyte (HCO_3^-). En présence de l'acide fort, cet ion va se comporter comme une base et réagir avec l'excès d'acide fort :



$$HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{HCO_3^-}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	$n_{H_2CO_3}$ **(mol)**
Départ	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$0,80 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$2,00 \cdot 10^{-3} - 0,80 \cdot 10^{-3}$ $= 1,20 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$0,80 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Le milieu contient une base faible (HCO_3^-) et son acide faible conjugué (H_2CO_3) dans des proportions similaires, soit un milieu tampon :

$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = K_{a1} \cdot \frac{C_a}{C_b}$$



Conseil méthodologique

Dans ce tampon, les espèces impliquées sont HCO_3^- et H_2CO_3. Ces deux espèces interviennent dans l'équation de première ionisation d'H_2CO_3 :



$$H_2CO_3\ (aq) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons HCO_3^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$

Dès lors, la constante d'acidité à utiliser dans la formule de $[H_3O^+]_{éq}$ est bien le K_{a1}.

Comme le volume total de solution est le même pour l'acide et la base, on peut simplifier cette expression et écrire :

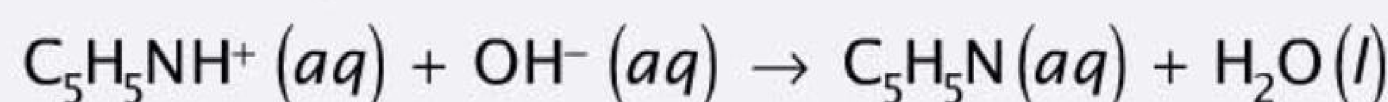
$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = K_{a1} \cdot \frac{n_a}{n_b}$$

Copyright © 2017 Dunod.

$$[H_3O^+]_{éq} = 4{,}5 \cdot 10^{-7} \times \frac{0{,}80 \cdot 10^{-3}}{1{,}20 \cdot 10^{-3}} = 3{,}00 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (3{,}00 \cdot 10^{-7}) = 6{,}52$$

24. **e.** a) Une solution de chlorure de pyridinium réagit avec une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium selon l'équation ionique nette :



$$C_5H_5NH^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow C_5H_5N(aq) + H_2O(l)$$

$$C_{KOH} = \frac{\text{Concentration massique}}{M_{KOH}} = \frac{112{,}0 \cdot 10^{-3}\ g \cdot L^{-1}}{56{,}11\ g \cdot mol^{-1}} = 1{,}996 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

	$n_{C_5H_5NH^+}$ **(mol)**	n_{OH^-} **(mol)**	$n_{C_5H_5N}$ **(mol)**
Départ	$15{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}010$ $= 1{,}500 \cdot 10^{-4}$	$50{,}0 \cdot 10^{-3} \times 1{,}996 \cdot 10^{-3}$ $= 9{,}980 \cdot 10^{-5}$	–
Après réaction	$1{,}500 \cdot 10^{-4} - 9{,}980 \cdot 10^{-5}$ $= 5{,}020 \cdot 10^{-5}$	~ 0	$9{,}980 \cdot 10^{-5}$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Après réaction, il reste, dans le milieu, un acide faible ($C_5H_5NH^+$) et sa base faible conjuguée (C_5H_5N) en proportions similaires. Le milieu est, par conséquent, une solution tampon :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Comme le volume total de solution est le même pour l'acide et la base, on peut simplifier cette expression et écrire :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{n_a}{n_b}$$

$$[H_3O^+]_{éq} = 5{,}9 \cdot 10^{-6} \times \frac{5{,}020 \cdot 10^{-5}}{9{,}980 \cdot 10^{-5}} = 2{,}97 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}$$

$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (2{,}97 \cdot 10^{-6}) = 5{,}53$ → La proposition a) est fausse.

b) Lorsqu'une base faible (ici la diméthylamine) réagit avec un acide fort (ici HCl), on obtient un acide faible à l'équivalence. À l'équivalence, $pH < 7{,}00$. Par conséquent, le bleu de thymol (basique) ne peut servir d'indicateur coloré. En effet, sa zone de virage (voir table 7 des tables de constantes) est comprise entre un pH de 8,00 et un pH de 9,60, c'est-à-dire en milieu basique. → La proposition b) est fausse.

c) Le carbonate de sodium réagit avec le chlorure d'hydrogène, selon l'équation ionique nette :



$$CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$$



Conseil méthodologique

Rappel : pour trouver la quantité de matière : $n = \frac{m}{M}$

	$n_{CO_3^{2-}}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	$n_{HCO_3^-}$ **(mol)**
Départ	$\frac{4{,}00}{105{,}99} = 3{,}77 \cdot 10^{-2}$	$15{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10$ $= 1{,}50 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$3{,}77 \cdot 10^{-2} - 1{,}50 \cdot 10^{-3}$ $= 3{,}62 \cdot 10^{-2}$	~ 0	$1{,}50 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Après réaction, le milieu est une solution tampon, composée d'HCO_3^- et CO_3^{2-}.
→ La proposition c) est fausse.

d) La concentration de la solution d'HNO_3 est donnée indirectement grâce à la masse volumique ($m/V = 1{,}21\ g \cdot mL^{-1}$) et grâce au pourcentage massique (34,0 %) de la solution.

La masse volumique peut être traduite comme suit :

1 mL de solution a une masse de 1,21 g.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Donc, 1 L de solution a une masse de 1 210 g.

Le pourcentage en masse peut être traduit comme suit :

100,0 g de solution contiennent 34,0 g d'HNO_3.

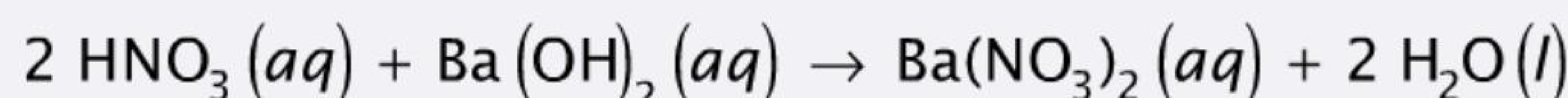
1 210 g (soit 1 L) de solution contiennent 411,4 g d'HNO_3.

$$C_{HNO_3} = \frac{\text{Concentration massique}}{M_{HNO_3}} = \frac{411,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{63,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6,53 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Autre méthode :

$$C_{HNO_3} = \left(\frac{m}{V}\right)_{\text{Solution}} \cdot \frac{w_{HNO_3}}{M_{HNO_3}} = 1\,210 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{0,34}{63,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6,53 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le nitrate d'hydrogène réagit avec l'hydroxyde de baryum selon l'équation moléculaire :



$$2\ HNO_3(aq) + Ba(OH)_2(aq) \rightarrow Ba(NO_3)_2(aq) + 2\ H_2O(l)$$

$$n_{HNO_3} = C_{HNO_3} \cdot V_{HNO_3} = 6,53 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 300,0 \cdot 10^{-6} \text{ L} = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{Ba(OH)_2} = C_{Ba(OH)_2} \cdot V_{Ba(OH)_2} = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 45,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{À l'équivalence : } \frac{1}{2} n_{HNO_3} = n_{Ba(OH)_2}$$

Cette condition n'est pas respectée. → La proposition d) est fausse.

e) Le phénol réagit avec l'hydroxyde de sodium selon l'équation ionique nette :



$$C_6H_5OH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow C_6H_5O^-(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{C_6H_5OH}$ **(mol)**	n_{OH^-} **(mol)**	$n_{C_6H_5O^-}$ **(mol)**
Départ	$\frac{300,0 \cdot 10^{-3}}{94,12} \left(= \frac{m}{M}\right) = 3,19 \cdot 10^{-3}$	$\frac{25,0 \cdot 10^{-3}}{40,00} = 6,25 \cdot 10^{-4}$	–
Après réaction	$3,19 \cdot 10^{-3} - 6,25 \cdot 10^{-4} = 2,56 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$6,25 \cdot 10^{-4}$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Après réaction, le milieu contient un acide faible (C_6H_5OH) et sa base faible conjuguée ($C_6H_5O^-$) dans des proportions similaires. Le milieu est donc une solution tampon :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

Le volume total de solution étant le même pour l'acide et pour la base, on peut simplifier cette expression et écrire :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{n_a}{n_b} = 1,0 \cdot 10^{-10} \times \frac{2,56 \cdot 10^{-3}}{6,25 \cdot 10^{-4}} = 4,10 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log(4,10 \cdot 10^{-10}) = \mathbf{9,39}$$

25. **e.** Lors du titrage d'un acide faible (HA) par une base forte (OH^-), il reste une base faible (A^-) à l'équivalence (voir fiche 17) : $HA(aq) + OH^-(aq) \rightarrow A^-(aq) + H_2O(l)$

Par conséquent, le pH à l'équivalence sera supérieur à 7,00.

À l'aide de la table 7 des tables de constantes, comparons les zones de virage des différents indicateurs proposés :

a) le bleu de bromophénol : $3,00 < pH < 4,60$;

b) le méthylorange : $3,20 < pH < 4,40$;

c) le vert de bromocrésol : $3,80 < pH < 5,40$;

d) le rouge de méthyle : $4,80 < pH < 6,00$.

Tous les indicateurs proposés ont une zone de virage inférieure à 7,00.

→ La proposition **e)** est correcte.

Copyright © 2017 Dunod.

Entraînement

Vrai ou faux ?

		Vrai	Faux
1.	Une solution aqueuse contient toujours à la fois des ions H_3O^+ et des ions OH^-.	☐	☐
2.	Le produit ionique de l'eau est la constante d'équilibre de la réaction de transfert d'un proton entre deux molécules d'eau.	☐	☐
3.	Un acide fort est un électrolyte fort.	☐	☐
4.	Il n'existe que 3 acides forts : HCl, HNO_3 et H_2SO_4.	☐	☐
5.	Une solution d'acide est considérée comme diluée si sa concentration est inférieure à 1,0 $mol \cdot L^{-1}$.	☐	☐
6.	La plupart des sels sont des électrolytes forts.	☐	☐
7.	Pour déterminer la concentration d'un acide lors du titrage d'un polyacide par une base forte, il est conseillé d'utiliser un indicateur coloré dont la zone de virage correspond à la première équivalence.	☐	☐
8.	Pour déterminer la constante d'acidité K_a, il faut faire réagir l'acide avec une base.	☐	☐
9.	Pour déterminer la concentration d'un acide, la mesure du pH de la solution est plus précise qu'un titrage volumétrique à l'aide d'une base forte.	☐	☐
10.	La constante de basicité d'une base faible est généralement très grande.	☐	☐
11.	L'eau est capable d'ioniser HCl et NaCl.	☐	☐
12.	L'eau a un caractère amphotère.	☐	☐
13.	L'acide formique HCOOH est un diacide.	☐	☐
14.	La constante de basicité de la réaction : $A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq)$ s'exprime de la façon suivante : $K_b = \frac{[HA]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[A^-]_{éq} \cdot [H_2O]}$	☐	☐
15.	Dans un couple acido-basique, il n'y a pas de relation entre le K_a de l'acide et le K_b de sa base conjuguée.	☐	☐
16.	En solution aqueuse, lorsque la concentration initiale en acide faible diminue, son pourcentage de dissociation augmente.	☐	☐
17.	A un acide faible correspond une base conjuguée faible.	☐	☐
18.	Le chlorure d'ammonium est un sel acide.	☐	☐
19.	Le pH d'une solution aqueuse d'HCl de concentration $1 \cdot 10^{-8}$ $mol \cdot L^{-1}$ est égal à 8.	☐	☐

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

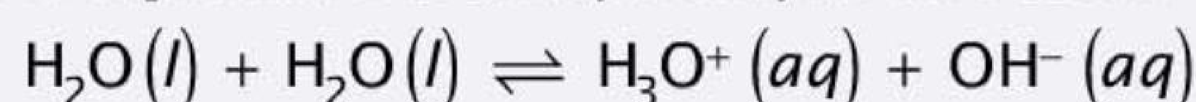
	Vrai	Faux
20. L'ionisation d'un acide faible en solution aqueuse n'est pas modifiée par l'addition d'un acide fort.	☐	☐
21. Une solution tampon est constituée d'un acide faible et de sa base faible conjuguée en quantités comparables.	☐	☐
22. Une solution tampon peut être diluée indéfiniment, tout en gardant son efficacité.	☐	☐
23. La zone d'efficacité d'une solution tampon est donnée par l'expression : $pH = pK_a \pm 1$.	☐	☐
24. Lorsqu'un acide diprotique est mis en solution aqueuse, les deux protons partent simultanément.	☐	☐
25. La réaction entre un acide fort et une base forte donne toujours un sel neutre.	☐	☐
26. Lors d'un titrage en présence d'un indicateur coloré, la quantité d'indicateur utilisée n'a pas d'importance.	☐	☐
27. Lors du titrage d'une base faible par un acide fort, l'emploi de la phénolphtaléine comme indicateur coloré est recommandé.	☐	☐
28. Lors du titrage du phosphate d'hydrogène par du NaOH, deux ampholytes sont impliqués.	☐	☐
29. Les termes ampholyte et amphotère sont interchangeables.	☐	☐
30. Un pH-mètre est une pile galvanique constituée d'une électrode de mesure, appelée électrode indicatrice, et d'une électrode de référence.	☐	☐

Copyright © 2017 Dunod.

Réponses

1. **Vrai.** Une solution aqueuse contient toujours à la fois des ions H_3O^+ et des ions OH^-. Dans l'eau pure, à 25 °C, $[H_3O^+]_{éq} = [OH^-]_{éq} = 1{,}0 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$. L'eau est dite neutre. Son pH est défini par la relation : $pH = -\log [H_3O^+]_{éq} \rightarrow pH = -\log(1{,}0 \cdot 10^{-7}) = 7{,}00$. Si la solution est acide : $[H_3O^+]_{éq} > [OH^-]_{éq}$ et $pH < 7{,}00$. Si la solution est basique : $[H_3O^+]_{éq} < [OH^-]_{éq}$ et $pH > 7{,}00$.

2. **Faux.** La constante **d'équilibre** d'autoprotolyse de l'eau :



$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

s'exprime de la façon suivante :

$$K_{éq} = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[H_2O]^2}$$

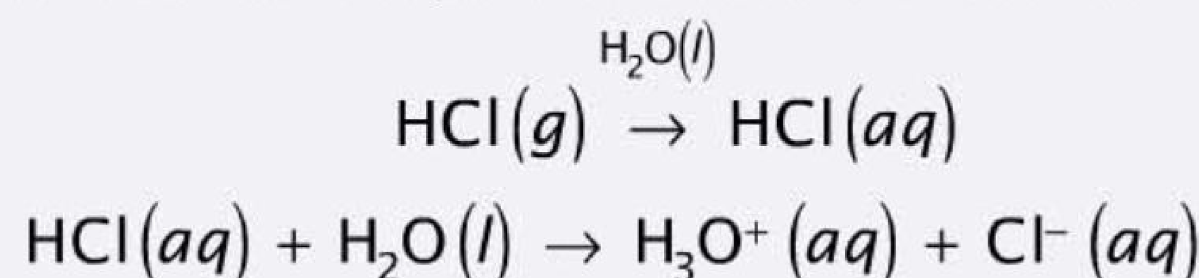
Mais, comme l'eau est en grande quantité (solvant), sa concentration est une constante qui vaut 55,5 $mol \cdot L^{-1}$, cette grandeur est intégrée à la constante d'équilibre :

$$K_{éq} \cdot [H_2O]^2 = K_w = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}$$

Le produit ionique de l'eau, K_w, est donc égal à :

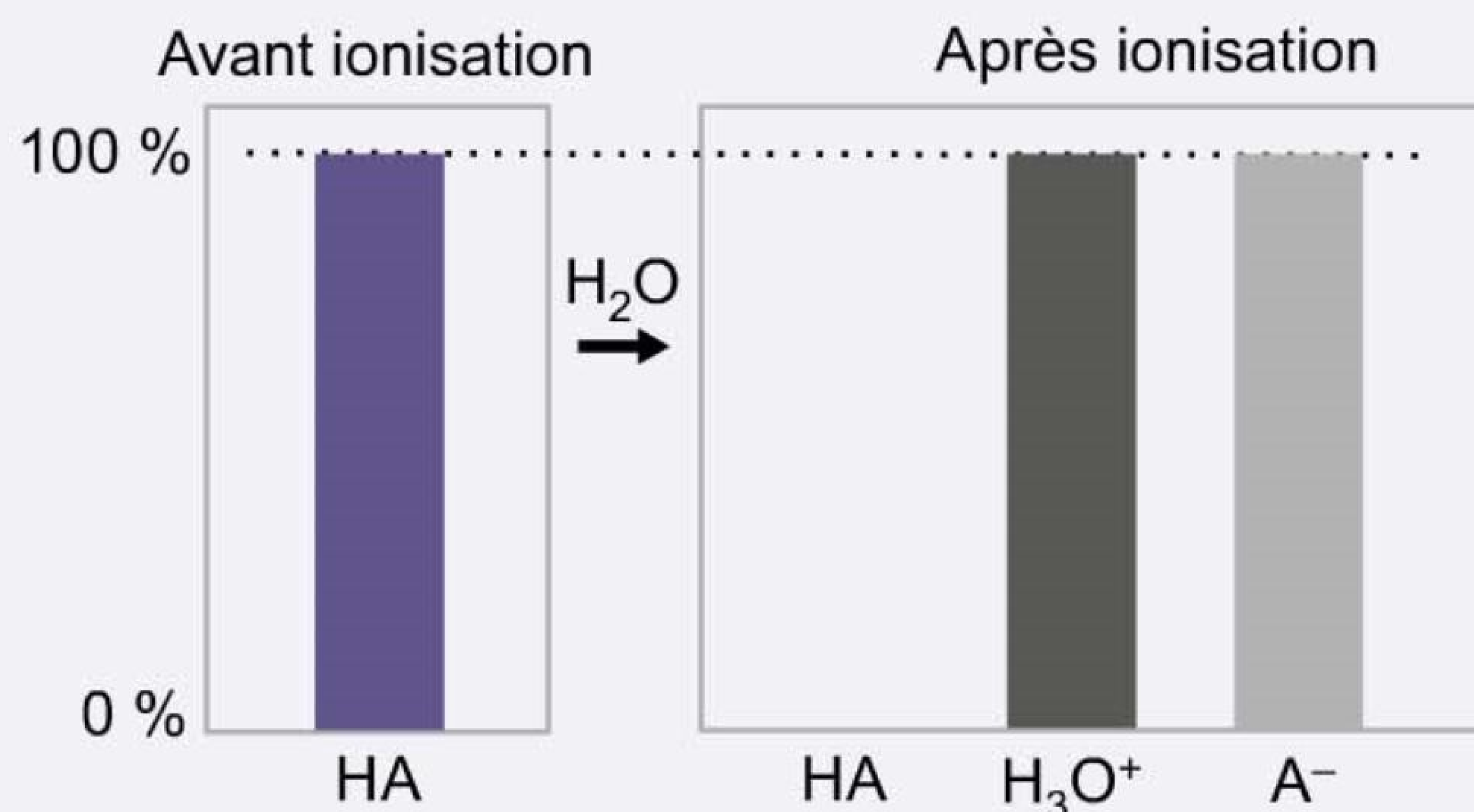
$$K_w = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq} = 1{,}0 \cdot 10^{-7} \times 1{,}0 \cdot 10^{-7} = 1{,}0 \cdot 10^{-14} \text{ à } 25\ °C$$

3. **Vrai.** Un acide fort est un électrolyte fort. Un électrolyte fort est un composé qui, lorsqu'il est placé en solution aqueuse, s'ionise totalement en ions.



$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O(l)} HCl(aq)$$

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$



4. **Faux.** On considère habituellement 7 acides, comme forts : HCl, HNO_3, $HClO_4$, $HClO_3$, HBr, HI et H_2SO_4 (pour sa 1re ionisation). En solution aqueuse, ces 7 acides sont ionisés à 100 %. Il est donc impossible de comparer leur force respective. On dit que l'eau a un effet « nivelant ».[1]

5. **Faux.** Une solution d'acide est considérée comme diluée si sa concentration est inférieure à 0,10 $mol \cdot L^{-1}$. Dans une solution diluée, on peut négliger les interactions entre molécules de soluté et utiliser des concentrations molaires plutôt que des activités.

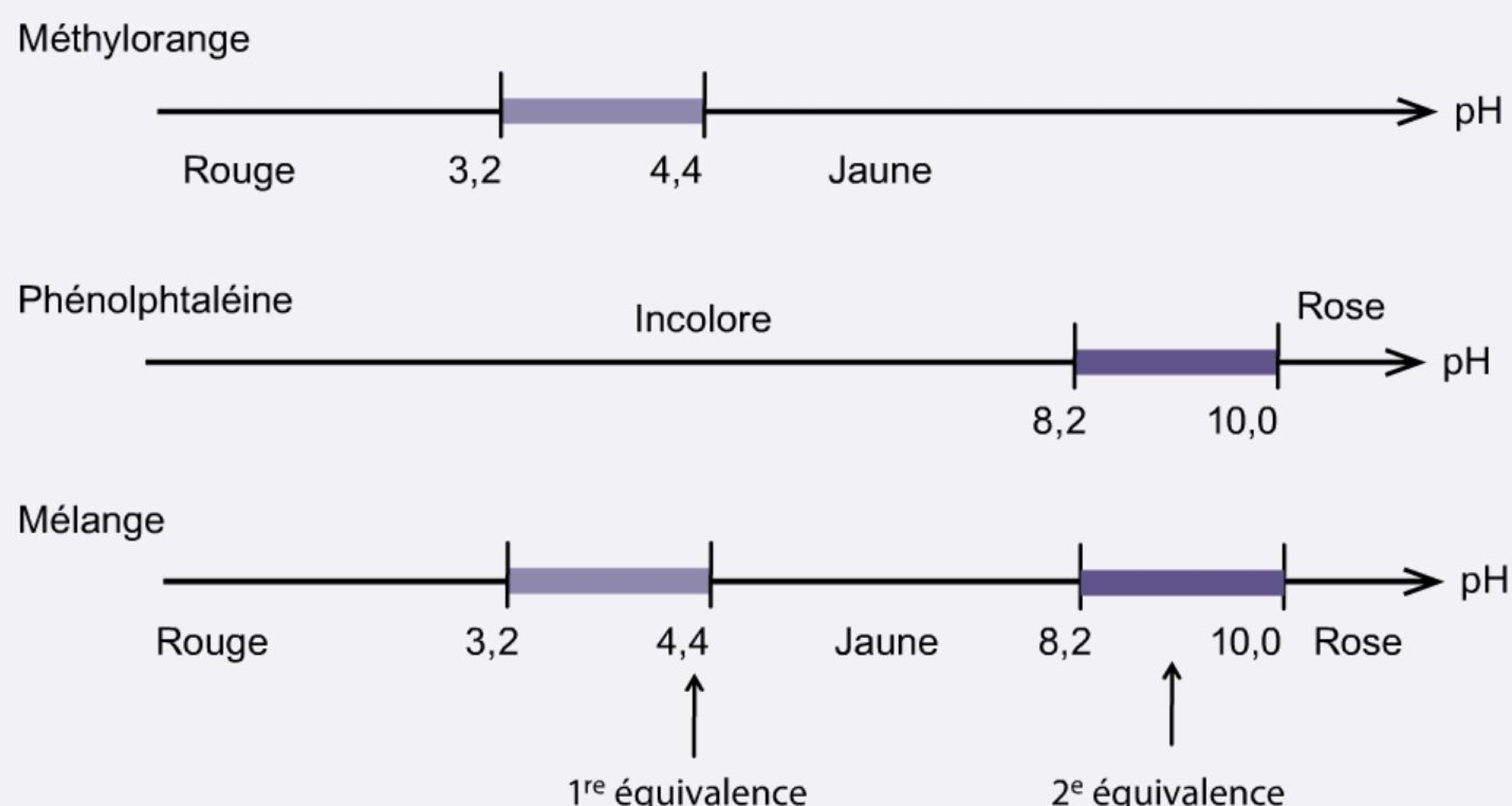
6. **Faux.** Un sel est un composé ionique dont le cation peut être n'importe quel ion positif, à l'exception d'H_3O^+, et dont l'anion peut être n'importe quel ion négatif, à l'exception

1 Pour déterminer le K_a de ces acides, un autre solvant que l'eau doit être utilisé.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

d'OH⁻. La table 2 des tables de constantes indique quel sel est soluble et quel sel ne l'est pas. Les sels solubles sont considérés comme des électrolytes forts et les sels insolubles comme des électrolytes faibles.

7. **Faux.** Lors d'un titrage d'une espèce polyfonctionnelle, il vaut mieux utiliser un indicateur dont la zone de virage correspond au dernier saut de pH visible. En effet, l'incertitude relative sur le volume d'agent titrant ajouté, lu à la burette, est donnée par $IR = \Delta V/V$. L'erreur sera donc plus petite si le volume d'agent titrant (V) est plus élevé. Par ailleurs, il est tout à fait possible également d'utiliser un mélange d'indicateurs colorés, lors du titrage d'une espèce polyfonctionnelle. Ainsi, lors du titrage d'H_2SO_3 (voir fiche 20), on pourrait utiliser un mélange de méthylorange et de phénolphtaléine, chacun de ces indicateurs ayant une zone de virage correspondant à un saut de pH du diacide et des couleurs compatibles et distinctes selon le pH.



8. **Faux.** Pour déterminer la constante d'acidité K_a, il faut introduire l'acide dans de l'eau :



$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}}$$

Si l'acide est fort, la constante K_a est très grande. Si l'acide est faible, la constante est très petite. Les constantes d'acidité des acides faibles sont consignées dans la table 6 des tables de constantes à 25 °C. Elles varient entre $1,0 \cdot 10^{-1}$ et $1,0 \cdot 10^{-14}$.

9. **Faux.** La détermination de la concentration d'un acide en solution aqueuse via la mesure du pH de la solution fait intervenir une puissance de 10 : $pH = -\log [H_3O^+]_{éq} \rightarrow [H_3O^+]_{éq} = 10^{-pH}$. Une petite erreur sur la mesure du pH entraîne donc une grande erreur sur la concentration. Pour déterminer la concentration inconnue d'un acide, il est donc toujours préférable d'effectuer un titrage volumétrique.

10. **Faux.** La constante de basicité d'une base faible est généralement très petite. Pour trouver la constante de basicité, on se sert généralement de la constante d'acidité de son acide conjugué. Les deux constantes sont liées par la relation : $K_a \cdot K_b = K_w$

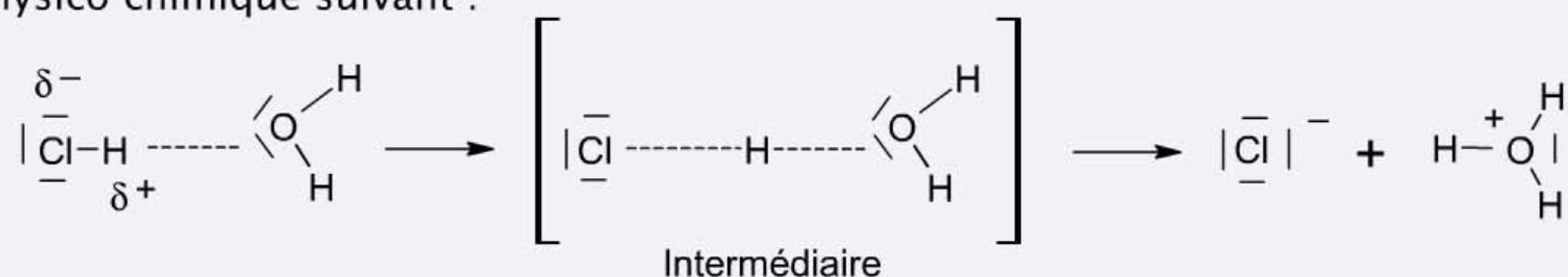
11. **Faux.** L'eau est capable d'**ioniser** HCl mais **dissocie** NaCl (voir fiche 3 du chapitre 1). NaCl est un *solide ionique*[1], dont la maille élémentaire du cristal est constituée d'ions positifs (Na^+) et d'ions négatifs (Cl^-) disposés en alternance dans les trois directions

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.

de l'espace. L'eau (un liquide associé par l'intermédiaire de ses ponts hydrogène) est capable de dissocier la structure solide du NaCl, à la suite d'interactions ions-dipôles et d'hydrater les ions libérés, de manière à ce qu'ils ne puissent plus se recombiner.

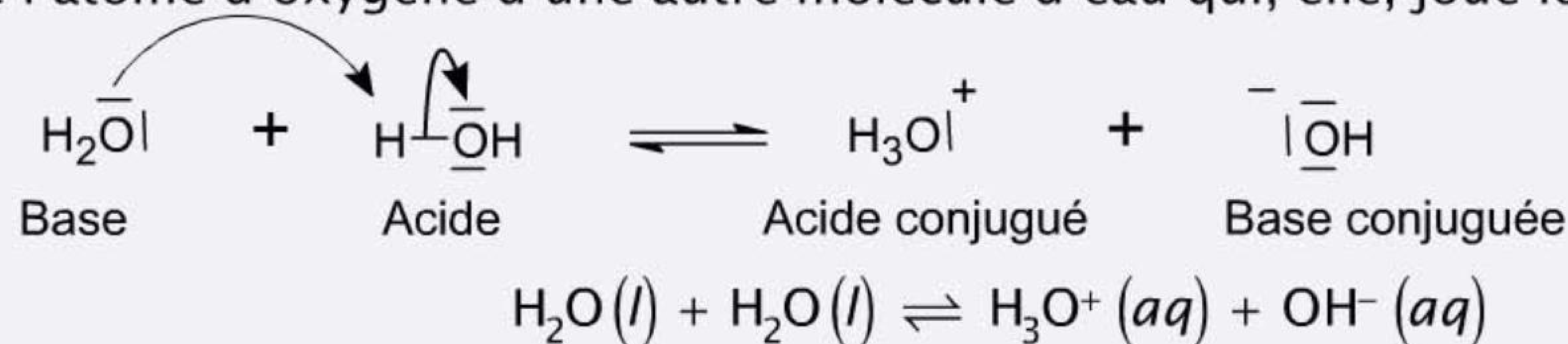
HCl est un *composé moléculaire*, qui peut être ionisé dans l'eau selon le processus physico-chimique suivant :



L'atome d'hydrogène δ^+ d'HCl forme un pont hydrogène avec un doublet non liant de l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau. Ensuite, l'atome d'hydrogène glisse vers l'atome d'oxygène (attiré par le doublet non liant de l'atome d'oxygène) pour former une liaison covalente dative, qu'on ne peut, au final, pas distinguer des autres liaisons covalentes de l'ion H_3O^+.

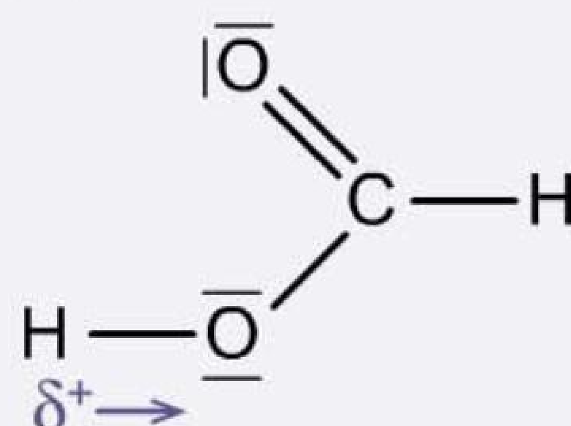
12. **Vrai.** L'eau a un caractère amphotère : cela signifie qu'une molécule d'eau peut jouer soit le rôle d'acide, soit le rôle de base.

Lorsqu'elle joue le rôle d'acide, l'eau libère un proton qui est capté par un doublet non liant de l'atome d'oxygène d'une autre molécule d'eau qui, elle, joue le rôle de base.



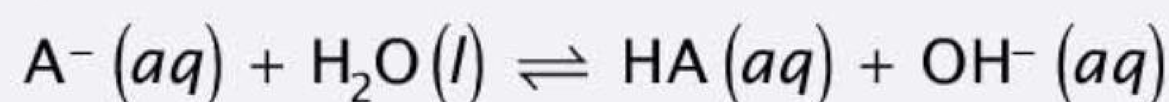
$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

13. **Faux.** L'acide formique HCOOH est un monoacide faible. Sa constante d'acidité K_a vaut $1{,}8 \cdot 10^{-4}$. En phase aqueuse, l'atome d'hydrogène acide est celui qui est lié à l'atome d'oxygène ($\Delta\chi = 3{,}5 - 1{,}2 = 1{,}3$) :



L'atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone n'est pas acide : la différence d'électronégativité entre le carbone et l'hydrogène est en effet trop faible ($\Delta\chi = 2{,}6 - 2{,}2 = 0{,}4$) pour créer une séparation de charge significative.

14. **Faux.** La constante **d'équilibre** de la réaction :



$$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq)$$

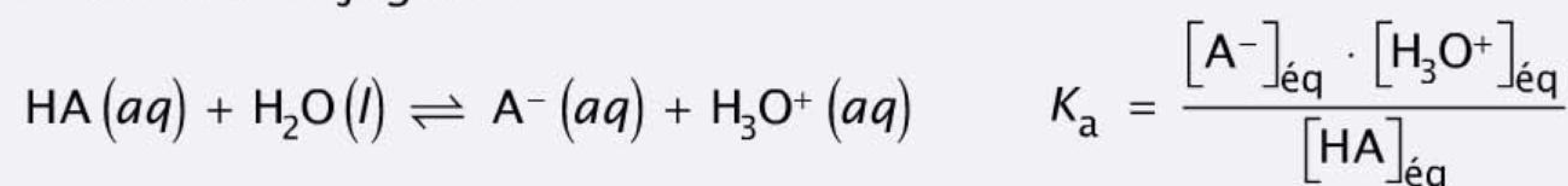
s'exprime de la façon suivante :

$$K_{éq} = \frac{[HA]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[A^-]_{éq} \cdot [H_2O]}$$

La concentration de l'eau est intégrée à la constante d'équilibre :

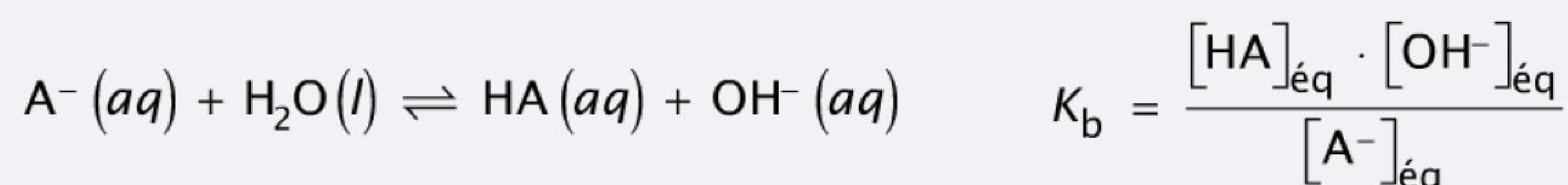
$$K_{éq} \cdot [H_2O] = K_b = \frac{[HA]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[A^-]_{éq}}$$

15. **Faux.** Dans un couple acido-basique, il y a une relation entre le K_a de l'acide et le K_b de la base conjuguée :



$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



$$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[HA]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[A^-]_{éq}}$$

Le produit :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}} \cdot \frac{[HA]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[A^-]_{éq}} = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq} = K_w$$

16. **Vrai.** En solution aqueuse, lorsque la concentration d'un acide faible diminue, son pourcentage de dissociation α augmente. Le pourcentage de dissociation indique la fraction d'acide qui est ionisée :

$$\alpha = \frac{[A^-]_{éq}}{C_{HA}} = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{C_{HA}} = \rightarrow [H_3O^+]_{éq} = \alpha \cdot C_{HA} \text{ et } [A^-]_{éq} = \alpha \cdot C_{HA}$$

Pour un acide faible : $HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$, si on exprime la constante d'acidité K_a :

$$K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}}$$

	C_{HA} (mol·L^{-1})	$C_{H_3O^+}$ (mol·L^{-1})	C_{A^-} (mol·L^{-1})
Départ	C_{HA}	~ 0	~ 0
À l'équilibre	$C_{HA} - \alpha \cdot C_{HA}$	$\alpha \cdot C_{HA}$	$\alpha \cdot C_{HA}$

$$K_a = \frac{(\alpha \cdot C_{HA}) \cdot (\alpha \cdot C_{HA})}{C_{HA} - \alpha \cdot C_{HA}} = \frac{(\alpha \cdot C_{HA}) \cdot (\alpha \cdot C_{HA})}{(1-\alpha) \cdot C_{HA}}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C_{HA}}{(1-\alpha)}$$

Comme pour la plupart des acides faibles, $(1 - \alpha) \sim 1$, $K_a = \alpha^2 \cdot C_{HA}$

Si C_{HA} diminue, α doit augmenter puisque K_a est une constante à une température donnée et doit le rester.

En fait, plus la solution est diluée, plus la distance entre les ions est grande et plus les attractions électrostatiques entre ions de signes opposés sont faibles. Il est donc plus facile de dissocier les molécules.

17. **Vrai.** À un acide faible, correspond une base conjuguée faible. Prenons le cas de l'acide éthanoïque CH_3COOH ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Comme le produit $K_a \cdot K_b = K_w$:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$$

Cette très petite valeur correspond bien au K_b d'une base faible.

18. **Vrai.** Le chlorure d'ammonium, $NH_4Cl(s)$, est un sel acide. Ce composé ionique est constitué d'un ion ammonium NH_4^+ et d'un ion Cl^-. NH_4^+ est l'acide conjugué de la base faible NH_3, c'est donc un acide faible. Cl^- est la base conjuguée de l'acide fort HCl, c'est, en conséquence, un ion inactif du point de vue acido-basique. Le sel est donc un sel acide.

19. **Faux.** Le pH d'une solution $1 \cdot 10^{-8}$ mol·L^{-1} en HCl doit être inférieur à 7,00 puisqu'il s'agit d'un acide fort. Pour calculer le pH de cette solution très diluée, il faut évidemment tenir compte de la concentration des ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau (voir fiche 9).

Copyright © 2017 Dunod.

20. **Faux.** Dans une solution qui contient, à la fois, un acide fort et un acide faible, l'ionisation de l'acide faible est modifiée. En effet, pour un acide faible :



$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

En présence d'un acide fort, on ajoute des ions H_3O^+ au milieu ; ce qui, en vertu du principe de Le Châtelier, déplace l'équilibre vers la gauche (le système s'oppose à la perturbation)[1]. L'ionisation de l'acide faible est donc moindre.

21. **Vrai.** Une solution tampon est constituée d'un acide faible et de sa base conjuguée en quantités comparables. Une solution tampon est une solution capable d'absorber de petites quantités d'acide ou de base, sans que son pH ne soit fortement modifié. Une solution tampon doit être capable de se comporter de la même façon vis-à-vis d'un acide ou d'une base.

22. **Faux.** Une solution tampon ne peut être diluée indéfiniment, contrairement à ce que laisse supposer la formule :

$$pH = pK_a + \log\frac{C_b}{C_a}$$

Lorsqu'on dilue l'acide, on dilue de la même façon la base. Le rapport des deux concentrations ne change donc pas. Attention, cependant ! Si on dilue trop fortement le tampon, la réserve d'acide faible et de base faible conjuguée, capable de prendre en charge les agressions acide ou basique, n'est plus suffisante et des changements importants de pH peuvent avoir lieu. La solution trop diluée ne joue plus son rôle de tampon. Un tampon est efficace pour des concentrations C_a et $C_b \sim 0{,}1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

23. **Vrai.** La zone d'efficacité d'une solution tampon est donnée par l'expression :

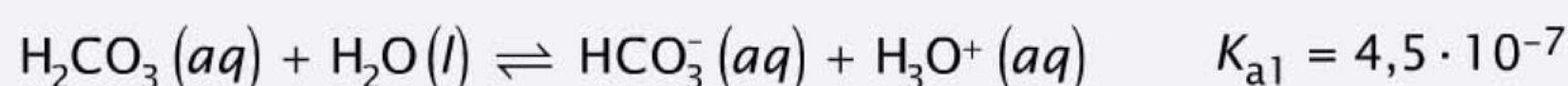
$$pH = pK_a \pm 1$$

- $pK_a + 1$ suppose un rapport $C_b/C_a = 10$.
- $pK_a - 1$ correspond à un rapport $C_b/C_a = 0{,}1$.

Ces valeurs, qui n'excèdent pas un facteur 10, sont les valeurs limites acceptables pour que le tampon reste efficace (voir fiche 12).

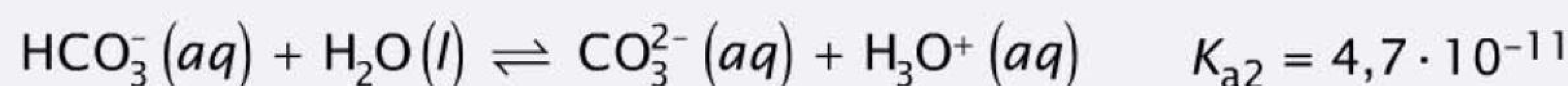
24. **Faux.** Lorsqu'un acide diprotique (diacide) est mis en solution aqueuse, les deux protons partent **successivement**. Le départ du premier proton est mis en relation avec le K_{a1}, le départ du deuxième proton est lié au K_{a2}. Ces deux valeurs sont généralement fort différentes, indiquant que le premier proton part plus facilement que le deuxième. En effet, le premier proton doit être arraché à une molécule neutre, alors que le deuxième doit être arraché à une particule chargée négativement, ce qui est plus difficile à cause des interactions coulombiennes entre les ions de signes opposés.

Exemple : H_2CO_3 *1re ionisation :*



$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a1} = 4{,}5\cdot10^{-7}$$

2e ionisation :



$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a2} = 4{,}7\cdot10^{-11}$$

25. **Vrai.** La réaction entre un acide fort et une base forte donne toujours un sel neutre. Par exemple, lorsqu'on fait réagir HCl (acide fort) avec NaOH (base forte), le sel obtenu est NaCl. Ce sel se dissocie, en milieu aqueux, en cations Na^+ et anions Cl^-, 2 ions neutres d'un point de vue acido-basique.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Le sel NaCl est, par conséquent, neutre, ce qui signifie que, lorsqu'on l'introduit dans de l'eau pure, il n'en modifie pas le pH.

26. **Faux.** Lors d'un titrage en présence d'un indicateur coloré, il est important de ne pas introduire une quantité d'indicateur coloré trop importante. En effet, un indicateur coloré est lui-même un acide organique faible (ou une base organique faible), dont la couleur de la forme acide est différente de la couleur de la forme basique. Il faut ajouter l'indicateur coloré en très petites quantités (quelques gouttes) de manière à ce que la quantité d'H_3O^+ produite par l'ionisation :

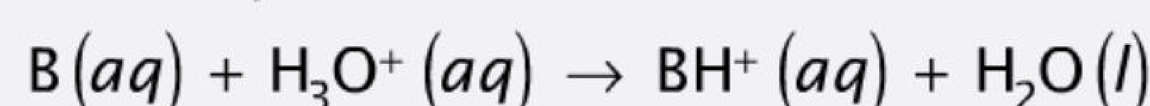


$$HIn(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons In^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

n'affecte pas la concentration en H_3O^+ du milieu, dont on veut mesurer le pH.

27. **Faux.** Lors du titrage d'une base faible par un acide fort, l'emploi de la phénolphtaléine comme indicateur coloré n'est pas recommandé. La zone efficace de la phénolphtaléine est comprise entre pH 8,10 et pH 10,00.

Lorsqu'on titre une base faible par un acide fort :



$$B(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow BH^+(aq) + H_2O(l)$$

on obtient à l'équivalence un acide faible, dont le pH sera nécessairement inférieur à 7,00. Cette valeur n'est pas comprise dans la zone efficace de la phénolphtaléine. Il faudra donc utiliser un indicateur dont la zone de virage entoure le point d'équivalence.

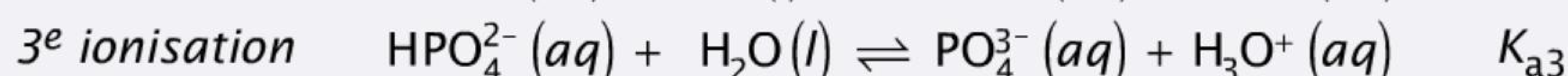
28. **Vrai.** Lors du titrage du phosphate d'hydrogène par du NaOH, deux ampholytes sont impliqués.



1re ionisation $H_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + H_3O^+(aq)$ K_{a1}



2e ionisation $H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$ K_{a2}



3e ionisation $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(aq) + H_3O^+(aq)$ K_{a3}

$H_2PO_4^-(aq)$ et $HPO_4^{2-}(aq)$ sont les deux ampholytes. Ce sont des composés qui peuvent se comporter comme des acides en présence de base et comme des bases en présence d'acide. Ils sont donc toujours impliqués simultanément dans deux équilibres.

29. **Faux.** Les termes ampholyte et amphotère ne sont pas interchangeables.

Le terme ampholyte correspond à un substantif : l'eau est un ampholyte.

Le terme amphotère correspond à un adjectif : l'eau a un caractère amphotère.

Si une substance est ampholyte, la solution aqueuse de cette substance sera amphotère.

30. **Vrai.** Un pH-mètre est une pile galvanique constituée d'une électrode de mesure et d'une électrode de référence. L'électrode de mesure est une électrode de verre qui mesure la concentration en H_3O^+ dans une solution. Dans cette même solution, si on plonge soit une électrode de référence au calomel (sel de Hg : Hg_2Cl_2) saturée en KCl dont le potentiel de 0,24 V reste constant au cours de la mesure, soit une électrode basée sur le couple AgCl/Ag dont le potentiel est de 0,22 V, la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes sera directement proportionnelle au pH. Pour les mesures de pH, une électrode combinée est le plus souvent utilisée (voir fiche 15).

Copyright © 2017 Dunod.

Exercices

Remarque : Toutes les températures, sauf indication contraire, sont de 25 °C.

1. Grâce au K_a de l'acide formique et à celui de l'ion méthylammonium, calculez la valeur de la constante d'équilibre de la réaction :

$$HCOO^-(aq) + CH_3NH_3^+(aq) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + CH_3NH_2(aq)$$

2 L'acide lactique s'accumule dans les tissus musculaires suite à un effort physique, provoquant ainsi une crampe. Calculez la valeur du K_a de l'acide lactique sachant que, dans une solution aqueuse 0,10 $mol \cdot L^{-1}$ de cet acide monoprotique, le pourcentage de dissociation est de 3,7 %.

3. Dans un erlenmeyer, des quantités équivalentes d'hydrogénophosphate de sodium et de sulfate de sodium sont mélangées. Indiquez l'équilibre ionique qui s'établit. Expliquez pourquoi cet équilibre est favorisé dans un sens et précisez lequel.

4. En chimie organique, dans un solvant polaire non aqueux, les atomes d'hydrogène de l'acétone CH_3–CO–CH_3 sont des atomes d'hydrogène acides. Ils peuvent donc être arrachés par une base. Sachant que le pK_a des couples acido-basiques CH_3–CO–CH_3/CH_3–CO–CH_2^- et de H_2O/OH^- sont respectivement de 20,00 et de 15,74, l'hydroxyde de sodium est-il une bonne base pour arracher un des atomes d'hydrogène acides de l'acétone en milieu aqueux ?

5. Calculez le pH d'une solution d'acide propanoïque 0,10 $mol \cdot L^{-1}$ et le pourcentage de dissociation à cette concentration.

6. Quelle est la concentration molaire d'une solution aqueuse d'acide pyruvique ($CH_3COCOOH$) de pH identique à celui d'une solution aqueuse d'acide benzoïque 0,350 $mol \cdot L^{-1}$?

7. Quelle masse d'acide pyruvique faut-il dissoudre dans 500 mL d'eau pour obtenir une solution de pH = 2,70 ?

8. Calculez le pourcentage de dissociation d'une solution d'iodate d'hydrogène $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$.

9. Quelle masse de sulfate d'ammonium solide doit-on dissoudre dans 100,0 mL d'ammoniac aqueux 0,250 $mol \cdot L^{-1}$ pour produire une solution tampon de pH = 9,90 ?

10. Au laboratoire, vous disposez des solutions suivantes, chacune de concentration 0,100 $mol \cdot L^{-1}$ en soluté : HCl, NaOH, NH_4OH, HCOONa, CH_3COONa, $ClCH_2COOH$, HCOOH, CH_3COOH, NH_4Cl, NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4. Comment prépareriez-vous une solution tampon de pH = 2,85 avec un volume imposé d'acide faible de 20,0 mL ?

11. L'acide salicylique, $C_6H_4(OH)COOH$, est utilisé pour la synthèse de l'acide acétylsalicylique, communément appelé aspirine. Si 1,00 g d'acide salicylique est dissous dans 460 mL d'eau, la solution présente un pH de 2,44.

a) Quel est le K_a de l'acide salicylique ?

b) Quel est le pH final de la solution si 200 mL d'une solution aqueuse de salicylate de sodium 0,238 $mol \cdot L^{-1}$ y a été ajoutée ?

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

c) Si on ajoute, à 150,0 mL de la solution obtenue au point b), 10,0 mL d'une solution aqueuse d'HCl 0,100 mol · L^{-1}, quel sera le pH final de la solution ?

12. Une solution tampon, composée d'une base B 0,40 mol · L^{-1} et de son acide faible conjugué BH^+ 0,25 mol · L^{-1}, a un pH de 8,88. Quel sera le pH après l'ajout, à 250 mL de cette solution, de :

a) 0,002 mol d'HCl ?

b) 0,002 mol de NaOH ?

c) 20,0 mL d'eau ?

13. Calculez la variation de pH (à 2 décimales) après addition de 4,0 mL de solution aqueuse de KOH 0,200 mol · L^{-1} à une solution aqueuse préparée en mélangeant 15,0 mL d'une solution aqueuse d'acide salicylique 0,100 mol · L^{-1} ($C_6H_4(OH)COOH$) et 15,0 mL d'une solution aqueuse de salicylate de sodium 0,050 mol · L^{-1}.

14. On dispose de 200 mL d'une solution aqueuse de cyanure d'hydrogène 0,50 mol · L^{-1}.

Calculez le pH :

a) après ajout de 200 mL d'eau.

b) après ajout de 200 mL de cyanure de sodium 0,50 mol · L^{-1}.

c) après ajout de 100 mL d'hydroxyde de sodium 0,25 mol · L^{-1}.

d) après ajout de 200 mL d'hydroxyde de sodium 0,50 mol · L^{-1}.

15. Un triacide H_3A possède les pK_a suivants : pK_{a1} = 9,27 ; pK_{a2} = 10,70 et pK_{a3} = 13,80. Quel volume d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,150 mol · L^{-1} faut-il ajouter à 250,0 mL d'une solution aqueuse 0,100 mol · L^{-1} de ce triacide pour obtenir une solution de pH = 10,50 ?

16. On souhaite préparer une solution tampon à partir de solutions aqueuses d'acide éthanoïque (acide acétique) et d'hydroxyde de sodium.

a) Quel volume de solution d'hydroxyde de sodium 0,20 mol · L^{-1} faut-il ajouter à 50,0 mL d'une solution d'acide acétique 0,10 mol · L^{-1} pour obtenir un mélange tampon de pH = 5,0 ?
b) Quel volume de solution d'hydroxyde de sodium 0,20 mol · L^{-1} faut-il ajouter au mélange tampon préparé au point a) pour obtenir une solution d'acétate de sodium ?
c) Quel est le pH de cette dernière solution ?

17. On dispose de 200 mL d'une solution aqueuse de butanoate de calcium 0,05 mol · L^{-1}.

a) Quel est le pH de cette solution ?

b) Quel volume d'HCl 0,20 mol · L^{-1} doit-on ajouter à la solution pour obtenir un mélange tampon dont le pH vaut 5,03 ?

c) Quel sera le pH de la solution après ajout de 40,0 mL d'HCl 0,50 mol · L^{-1} ?

18. Si 50,0 mL d'une solution aqueuse de carbonate de sodium 0,050 mol · L^{-1} réagissent avec 10,7 mL d'une solution aqueuse d'HCl 0,10 mol · L^{-1} :

a) Quel sera le pH de la solution obtenue ?

b) Quelle masse d'HCl devra être ajoutée à la solution obtenue au point a) pour changer son pH de 0,07 unité ?

19. 25,0 mL d'une solution aqueuse d'une base faible monofonctionnelle $R{-}NH_2$ sont titrés par une solution aqueuse d'HCl 0,134 mol · L^{-1}. On atteint un pH de 9,30 après addition de 12,0 mL de solution d'acide. L'équivalence est observée après addition de 24,0 mL de solution d'acide. Quel était le pH de la solution de base de départ ?

20. Pour chacun des mélanges suivants, écrivez la réaction ionique et calculez le pH de la solution finale :

a) 10,0 mL de NaOH(*aq*) 0,350 mol · L^{-1} ajoutés à 40,0 mL de HCl(*aq*) 0,030 mol · L^{-1}.

Copyright © 2017 Dunod.

b) 20,0 mL de $HNO_3(aq)$ 0,200 mol · L^{-1} ajoutés à 20,0 mL de $KClO(aq)$ 0,200 mol · L^{-1}.

c) 20,0 mL de $HCl(aq)$ 0,250 mol · L^{-1} ajoutés à 40,0 mL de $C_6H_5NH_2(aq)$ 0,100 mol · L^{-1}.

d) 175,0 mL de $NaOH(aq)$ 0,100 mol · L^{-1} ajoutés à 125,0 mL de $H_3PO_4(aq)$ 0,100 mol · L^{-1}.

21. Calculez la variation de pH observée lorsqu'on ajoute 3,0 mL de solution de chlorure d'hydrogène 0,10 mol · L^{-1} à une solution constituée d'un mélange de 1,5 mL de $NaH_2PO_4(aq)$ 0,10 mol · L^{-1}, de 1,5 mL de $Na_2HPO_4(aq)$ 0,10 mol · L^{-1} et de 27,0 mL d'eau.

22. Au laboratoire, un scientifique trouve un flacon d'un acide organique monofonctionnel pur non étiqueté.

Selon son listing, il pourrait s'agir des acides suivants (voir table 6 pour les formules) :

Acide benzoïque	$M = 122{,}12$ g · mol^{-1}
Acide mandélique	$M = 152{,}15$ g · mol^{-1}
Acide pyruvique	$M = 88{,}06$ g · mol^{-1}
Acide lactique	$M = 90{,}08$ g · mol^{-1}
Acide glycolique	$M = 76{,}05$ g · mol^{-1}

Pour déterminer la nature de cet acide, il pèse 0,760 g de ce composé qu'il solubilise dans un volume final de 50,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,200 mol · L^{-1}, en excès par rapport à la quantité d'acide organique. L'excès de NaOH est alors titré par une solution aqueuse de nitrate d'hydrogène 0,350 mol · L^{-1}, en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré. L'équivalence est atteinte après addition de 14,3 mL d'HNO_3. Quelle est la nature de l'acide organique ?

23. Lors des titrages suivants :

a) $HClO_2(aq)$ 0,060 mol · L^{-1} titré par $KOH(aq)$ 0,03 mol · L^{-1}

b) Tartrate de sodium aqueux 0,025 mol · L^{-1} titré par $HI(aq)$ 0,10 mol · L^{-1}

c) Acide citrique aqueux 0,040 mol · L^{-1} titré par $NaOH(aq)$ 0,20 mol · L^{-1}.
Quelles seront les compositions qualitative et quantitative des espèces actives d'un point de vue acido-basique pour chaque équivalence ? Indiquez également l'indicateur le plus approprié.

24. On dispose de 100 mL d'une solution $2{,}9 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1} d'un indicateur coloré. Le pH de cette solution est de 4,79. Quel est le pK_{ind} de l'indicateur ?

25. Quelle sera la couleur prise par les solutions suivantes après ajout de rouge de méthyle ?

a) 50,0 mL de nitrite d'hydrogène aqueux 0,250 mol · L^{-1} mélangés à 25,0 mL de $KOH(aq)$ 0,100 mol · L^{-1}.

b) 40,0 mL de propanoate de lithium aqueux 0,100 mol · L^{-1} mélangés à 20,0 mL d'$HI(aq)$ 0,200 mol · L^{-1}.

c) 10,0 mL de $CH_3NH_3^+ \ I^-$ aqueux 0,105 mol · L^{-1} mélangés à 10,0 mL de $NaOH(aq)$ 0,125 mol · L^{-1}.

d) 75,0 mL d'hydrogénocarbonate de sodium aqueux 0,150 mol · L^{-1} mélangés à 50,0 mL d'$HCl(aq)$ 0,100 mol · L^{-1}.

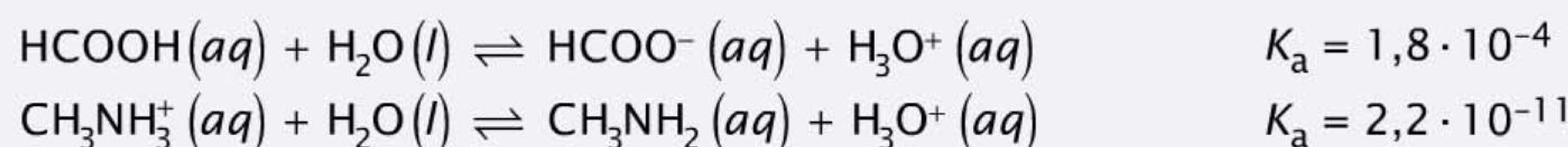
Retrouvez des exercices supplémentaires sur la page associée à l'ouvrage sur le site dunod.com.



Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. Considérons l'ionisation de l'acide formique et de l'ion méthylammonium et leurs K_a respectifs (voir table 6 des tables de constantes) :



$$HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$$
$$CH_3NH_3^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3NH_2(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_a = 2{,}2 \cdot 10^{-11}$$

Si la première équation est inversée et additionnée à la seconde, l'équation bilan est :



$$HCOO^-(aq) + CH_3NH_3^+(aq) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + CH_3NH_2(aq)$$

La constante d'équilibre de cette réaction[1] vaut : $K_{éq} = \frac{1}{K_a(HCOOH)} \cdot K_a(CH_3NH_3^+)$

$\rightarrow K_{éq} = \frac{1}{1{,}8 \cdot 10^{-4}} \times 2{,}2 \cdot 10^{-11} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$

→ L'équilibre sera déplacé vers la gauche.

2. L'acide lactique est un monoacide organique. C'est donc un acide faible. Nous le noterons HA :



$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

	C_{HA} (mol·L^{-1})	$C_{H_3O^+}$ (mol·L^{-1})	C_{A^-} (mol·L^{-1})
Départ	0,10	~ 0	~ 0
À l'équilibre	$0{,}10 - x$	x	x

x peut être calculé grâce au pourcentage de dissociation α :

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{C_{HA}} \cdot 100\ \% \rightarrow \frac{x}{0{,}10} \times 100\ \% = 3{,}7\ \% \rightarrow x = 3{,}7 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot L^{-1}$$

	C_{HA} (mol·L^{-1})	$C_{H_3O^+}$ (mol·L^{-1})	C_{A^-} (mol·L^{-1})
À l'équilibre	$0{,}10 - 3{,}7 \cdot 10^{-3}$ $= 9{,}6 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$

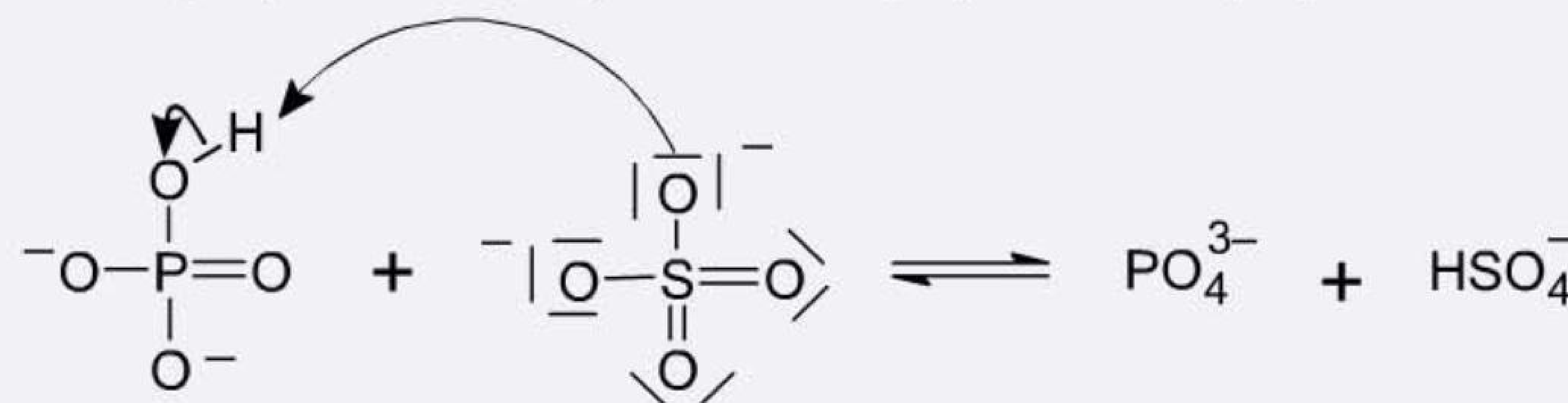


Conseil méthodologique

Voir QCM 8.

$$K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}} = \frac{3{,}7 \cdot 10^{-3} \times 3{,}7 \cdot 10^{-3}}{9{,}6 \cdot 10^{-2}} = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$$

3. L'hydrogénophosphate de sodium peut réagir avec le sulfate de sodium selon l'équation (équilibre) ionique nette : $HPO_4^{2-}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(aq) + HSO_4^-(aq)$

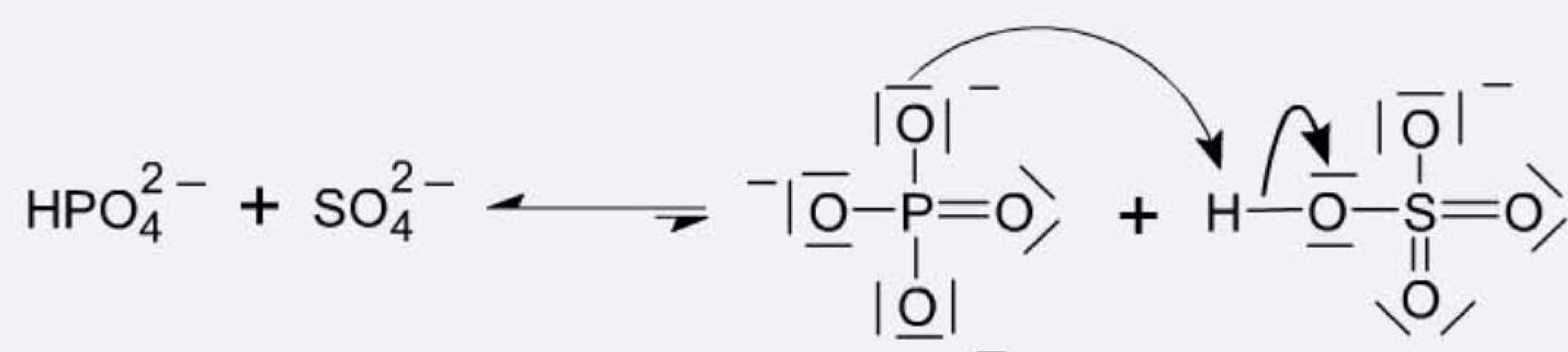


Grâce à la table 6 des tables de constantes, comparons les K_a de HPO_4^{2-} et d'HSO_4^- afin de déterminer quel acide est le plus fort : $K_a(HPO_4^{2-}) = 4{,}8 \cdot 10^{-13}$ et $K_a(HSO_4^-) = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$

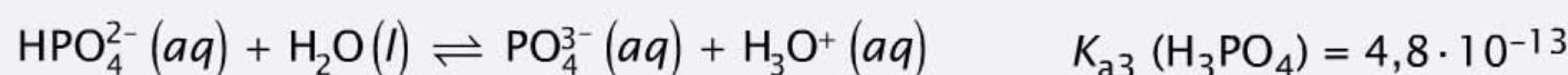
HSO_4^- est l'acide le plus fort et, de ce fait, cèdera préférentiellement un proton à PO_4^{3-}. L'équilibre est favorisé vers la gauche : $HPO_4^{2-}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \leftrightharpoons PO_4^{3-}(aq) + HSO_4^-(aq)$

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

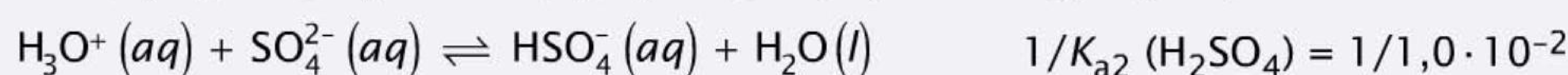
Copyright © 2017 Dunod.



Autre méthode : en combinant les deux équilibres acido-basiques :



$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a3}(H_3PO_4) = 4{,}8 \cdot 10^{-13}$$



$$H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \qquad 1/K_{a2}(H_2SO_4) = 1/1{,}0 \cdot 10^{-2}$$

L'équation bilan est :



$$HPO_4^{2-}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(aq) + HSO_4^-(aq) \qquad K_{éq} = K_{a3}(H_3PO_4)/K_{a2}(H_2SO_4)$$

$$K_{éq} = \frac{4{,}8 \cdot 10^{-13}}{1{,}0 \cdot 10^{-2}} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$$

La constante d'équilibre étant très petite, l'équilibre est bien favorisé vers la gauche.

4. Comparons le pK_a des deux composés : pK_a (CH_3-CO-CH_3) > pK_a (H_2O)

Comme pK_a = – log K_a : K_a (CH_3-CO-CH_3) < K_a (H_2O)

Comme $K_b = \frac{K_w}{K_a}$: K_b ($CH_3 - CO - CH_2^-$) > $K_b(OH^-)$

Grâce à son K_b plus élevé, l'acétone est donc une meilleure base qu'OH^-.

→ OH^- ne sera pas une base suffisamment forte que pour arracher les atomes d'hydrogène acides de l'acétone en milieu aqueux.

5. L'acide propanoïque est un acide faible (voir table 6 des tables de constantes) :



$$CH_3CH_2COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3CH_2COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Pour un acide faible : $[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{1{,}3 \cdot 10^{-5} \times 0{,}10} = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$[H_3O^+]_{éq} < 5\ \%\ \text{de}\ 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ (= 5{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\rightarrow \text{pH} = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log(1{,}14 \cdot 10^{-3}) = 2{,}94$$

Le pourcentage de dissociation α de l'acide propanoïque se calcule comme suit :

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{C_a} \cdot 100\ \% = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-3}}{0{,}10} \times 100\ \% = 1{,}1\ \%$$

6. Dans un premier temps, calculons la concentration en H_3O^+ de la solution aqueuse d'acide benzoïque C_6H_5COOH (acide faible) de départ.

Pour un acide faible : $[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{6{,}2 \cdot 10^{-5} \times 0{,}350} = 4{,}66 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$[H_3O^+]_{éq} < 5\ \%\ \text{de}\ 0{,}350\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ (= 1{,}75 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

Comme les deux solutions ont le même pH, la concentration en H_3O^+ sera la même. Utilisons cette concentration pour déterminer la concentration en acide pyruvique dans la deuxième solution aqueuse :

$$[H_3O^+]_{éq} = 4{,}66 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{4{,}1 \cdot 10^{-3} \times C_a}$$

$$C_a = 5{,}30 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La formule simplifiée ne peut être utilisée car la règle des 5 % n'est pas respectée :

$$[H_3O^+]_{éq} > 5\ \%\ \text{de}\ 5{,}30 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ (= 2{,}65 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

L'équation du second degré doit être résolue :

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot (C_a - [H_3O^+]_{éq})}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$\left[H_3O^+\right]^2_{éq} + K_a \cdot \left[H_3O^+\right]_{éq} - K_a \cdot C_a = 0$$

$$\left(4,66 \cdot 10^{-3}\right)^2 + 4,1 \cdot 10^{-3} \times 4,66 \cdot 10^{-3} - 4,1 \cdot 10^{-3} \times C_a = 0$$

$$C_a = 9,95 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7. L'acide pyruvique $CH_3COCOOH$ est un acide faible (voir table 6 des tables de constantes).
Si pH = 2,70, alors $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-pH} = 10^{-2,70} = 1,995 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}
Comme $CH_3COCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$:

	$C_{CH_3COCOOH}$ (mol·L^{-1})	$C_{CH_3COCOO^-}$ (mol·L^{-1})	$C_{H_3O^+}$ (mol·L^{-1})
Départ	C_a	~ 0	~ 0
À l'équilibre	$C_a - 1,995 \cdot 10^{-3}$	$1,995 \cdot 10^{-3}$	$1,995 \cdot 10^{-3}$

Grâce à la constante d'acidité, déterminons C_a :

$$K_a = \frac{\left[CH_3COCOO^-\right]_{éq} \cdot \left[H_3O^+\right]_{éq}}{\left[CH_3COCOOH\right]_{éq}}$$

$$4,1 \cdot 10^{-3} = \frac{\left(1,995 \cdot 10^{-3}\right)^2}{C_a - 1,995 \cdot 10^{-3}} \rightarrow C_a = 2,97 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Or, $n_a = n_{CH_3COCOOH} = C_{CH_3COCOOH} \cdot V_{solution} = \dfrac{m_{CH_3COCOOH}}{M_{CH_3COCOOH}}$:

$$m_{CH_3COCOOH} = M_{CH_3COCOOH} \cdot C_{CH_3COCOOH} \cdot V_{solution}$$

$$m_{CH_3COCOOH} = 88,07\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2,97 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 500 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 0,131\ \text{g}$$

8. L'iodate d'hydrogène est un acide faible (voir table 6 des tables de constantes) :



$$HIO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons IO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

	C_{HIO_3} (mol·L^{-1})	$C_{H_3O^+}$ (mol·L^{-1})	$C_{IO_3^-}$ (mol·L^{-1})
Départ	$4,0 \cdot 10^{-3}$	~ 0	~ 0
À l'équilibre	$4,0 \cdot 10^{-3} - x$	x	x

Grâce à la constante d'acidité, x peut être calculé :

$$K_a = \frac{\left[IO_3^-\right]_{éq} \cdot \left[H_3O^+\right]_{éq}}{\left[HIO_3\right]_{éq}} = \frac{x \cdot x}{4,0 \cdot 10^{-3} - x} = 0,17$$

$\rightarrow x^2 + 0,17x - 6,8 \cdot 10^{-4} = 0 \rightarrow x$ (= $[H_3O^+]_{éq}$) peut prendre deux valeurs : $3,9 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1} et $-0,17$ mol·L^{-1} (à rejeter car < 0).

Le pourcentage de dissociation α de l'iodate d'hydrogène se calcule comme suit :

$$\alpha = \frac{\left[H_3O^+\right]_{éq}}{C_{HIO_3}} \cdot 100\ \% = \frac{3,9 \cdot 10^{-3}}{4,0 \cdot 10^{-3}} \times 100\ \% = 97,5\ \%$$

9. Soit une solution tampon, constituée de l'ion NH_4^+ (acide faible) et de sa base faible conjuguée NH_3, dans un même volume total de solution :

$$pH = pK_a + \log\frac{C_b}{C_a} = pK_a + \log\frac{n_b}{n_a}$$

$$n_b = n_{NH_3} = C_{NH_3} \cdot V_{NH_3} = 0,250\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 100,0 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 2,50 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

Copyright © 2017 Dunod.

$$\rightarrow 9,90 = 9,25 + \log \frac{2,50 \cdot 10^{-2}}{n_a} \rightarrow 0,65 = \log \frac{2,50 \cdot 10^{-2}}{n_a} \rightarrow 4,47 = \frac{2,50 \cdot 10^{-2}}{n_a}$$

$$\rightarrow n_a = 5,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n_{NH_4^+}$$

La quantité de matière de sulfate d'ammonium, $(NH_4)_2SO_4$, sera de :

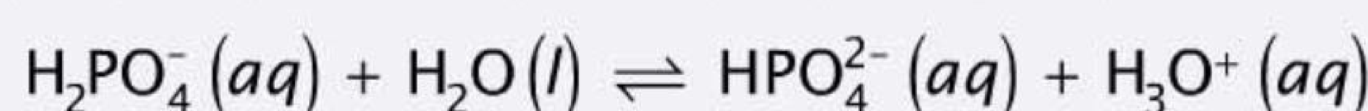
$$n_{(NH_4)_2SO_4} = \frac{1}{2} \cdot n_{NH_4^+} = \frac{1}{2} \times 5,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La masse de sulfate d'ammonium sera de :

$$m_{(NH_4)_2SO_4} = n_{(NH_4)_2SO_4} \cdot M_{(NH_4)_2SO_4} = 2,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 132,16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,37 \text{ g}$$

10. À partir de la table 6 des tables de constantes, calculons le pK_a des différents acides proposés :

- NH_4^+ : $pK_a = 9,25$
- $HCOOH$: $pK_a = 3,74$
- CH_3COOH : $pK_a = 4,74$
- $ClCH_2COOH$: $pK_a = 2,89$
- $H_2PO_4^-$: $pK_a = 7,21$. Il s'agit du pK_{a2} d'H_3PO_4 :



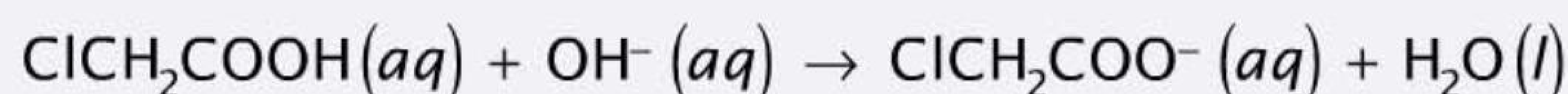
$$H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

- HPO_4^{2-} : $pK_a = 12,32$ Il s'agit du pK_{a3} d'H_3PO_4 :



$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Le pH souhaité pour la solution tampon est de 2,85. L'acide faible ayant le pK_a le plus proche de ce pH est $ClCH_2COOH$. Comme $ClCH_2COONa$, la base faible conjuguée de $ClCH_2COOH$, n'est pas présente au laboratoire, faisons réagir $ClCH_2COOH(aq)$ avec $NaOH(aq)$ afin de la former *in situ* :



$$ClCH_2COOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow ClCH_2COO^-(aq) + H_2O(l)$$

	n_{ClCH_2COOH} **(mol)**	n_{OH^-} **(mol)**	$n_{ClCH_2COO^-}$ **(mol)**
Départ	$20,0 \cdot 10^{-3} \times 0,100 = 2,00 \cdot 10^{-3}$	$V_{NaOH} \times 0,100$	–
Après réaction	$2,00 \cdot 10^{-3} - V_{NaOH} \times 0,100$	~ 0	$V_{NaOH} \times 0,100$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Après réaction, il y a un acide faible ($ClCH_2COOH$) et sa base faible conjuguée ($ClCH_2COO^-$), dans le milieu. Le milieu est un milieu tampon, où acide et base faibles sont dans un même volume total

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a}$$

$$2,85 = 2,89 + \log \frac{V_{NaOH} \times 0,100}{2,00 \cdot 10^{-3} - V_{NaOH} \times 0,100}$$

$$-0,04 = \log \frac{V_{NaOH} \times 0,100}{2,00 \cdot 10^{-3} - V_{NaOH} \times 0,100} \rightarrow 0,912 = \frac{V_{NaOH} \times 0,100}{2,00 \cdot 10^{-3} - V_{NaOH} \times 0,100}$$

$$\rightarrow V_{NaOH} = 9,52 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

Il faut donc ajouter 9,52 mL de $NaOH(aq)$ 0,100 $mol \cdot L^{-1}$ à 20,00 mL de $ClCH_2COOH(aq)$ pour former un mélange tampon de pH = 2,85.

11. a) Déterminons la concentration de la solution d'acide salicylique :

$$n_{C_6H_4(OH)COOH} = \frac{m_{C_6H_4(OH)COOH}}{M_{C_6H_4(OH)COOH}} = \frac{1,00 \text{ g}}{138,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C_{C_6H_4(OH)COOH} = \frac{n_{C_6H_4(OH)COOH}}{V_{solution}} = \frac{7,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{460 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si pH = 2,44, alors $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-pH} = 10^{-2,44} = 3,63 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

L'acide salicylique $C_6H_4(OH)COOH$ est un acide faible :



$$C_6H_4(OH)COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_4(OH)COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

	$C_{C_6H_4(OH)COOH}$ **(mol·L⁻¹)**	$C_{H_3O^+}$ **(mol·L⁻¹)**	$C_{C_6H_4(OH)COO^-}$ **(mol·L⁻¹)**
Départ	$1{,}57 \cdot 10^{-2}$	–	–
À l'équilibre	$1{,}57 \cdot 10^{-2} - 3{,}63 \cdot 10^{-3}$	$3{,}63 \cdot 10^{-3}$	$3{,}63 \cdot 10^{-3}$

La constante d'acidité vaut :

$$K_a = \frac{[C_6H_4(OH)COO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[C_6H_4(OH)COOH]_{éq}} = \frac{(3{,}63 \cdot 10^{-3})^2}{1{,}57 \cdot 10^{-2} - 3{,}63 \cdot 10^{-3}} = 1{,}09 \cdot 10^{-3}$$

b) Si du salicylate de sodium est ajouté à l'acide salicylique, une solution tampon est obtenue.

$$n_{C_6H_4(OH)COOH} = 7{,}24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{C_6H_4(OH)COONa} = C_{C_6H_4(OH)COONa} \cdot V_{C_6H_4(OH)COONa} = 0{,}238 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 200 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0{,}0476 \text{ mol}$$

Dans un même volume total : $pH = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a} = 2{,}96 + \log \frac{0{,}0476}{7{,}24 \cdot 10^{-3}} = 3{,}78$

c) Le volume final de la solution tampon est de : 460 + 200 = 660 mL (on suppose les volumes additifs).

$$C_{C_6H_4(OH)COONa} = \frac{n_{C_6H_4(OH)COONa}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{0{,}0476 \text{ mol}}{660 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 7{,}21 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$C_{C_6H_4(OH)COONa} = \frac{n_{C_6H_4(OH)COONa}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{7{,}24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{660 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 1{,}10 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

On ne prélève que 150,0 mL de la solution tampon :

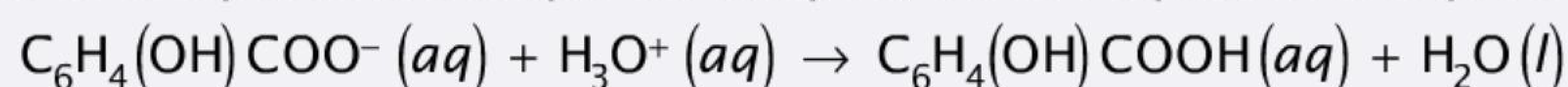
$$n_{C_6H_4(OH)COO^-} = n_{C_6H_4(OH)COONa} = C_{C_6H_4(OH)COONa} \cdot V_{C_6H_4(OH)COONa}$$

$$\rightarrow n_{C_6H_4(OH)COO^-} = 7{,}21 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 150{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1{,}082 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{C_6H_4(OH)COOH} = C_{C_6H_4(OH)COOH} \cdot V_{C_6H_4(OH)COOH} = 1{,}10 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 150{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$\rightarrow n_{C_6H_4(OH)COOH} = 1{,}650 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

HCl va réagir avec la composante basique du tampon, selon l'équation ionique nette :



$$C_6H_4(OH)COO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow C_6H_4(OH)COOH(aq) + H_2O(l)$$

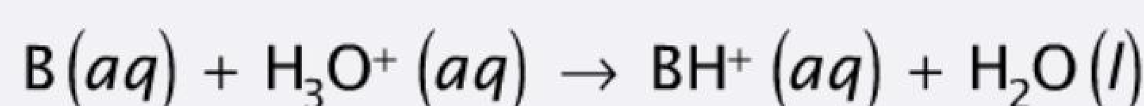
	$C_{C_6H_4(OH)COO^-}$ **(mol)**	$C_{H_3O^+}$ **(mol)**	$C_{C_6H_4(OH)COOH}$ **(mol)**
Départ	$1{,}082 \cdot 10^{-2}$	$10{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100 = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$	$1{,}650 \cdot 10^{-3}$
Après réaction	$1{,}082 \cdot 10^{-2} - 1{,}00 \cdot 10^{-3} = 9{,}82 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$1{,}650 \cdot 10^{-3} + 1{,}00 \cdot 10^{-3} = 2{,}65 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Dans un même volume total : $pH = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a} = 2{,}96 + \log \frac{9{,}82 \cdot 10^{-3}}{2{,}65 \cdot 10^{-3}} = 3{,}53$

12. Si le mélange est constitué d'une base faible B et de son acide faible conjugué BH^+ en proportions similaires, c'est-à-dire un mélange tampon : $pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$

$$8{,}88 = pK_a + \log \frac{0{,}40}{0{,}25} \rightarrow pK_a = 8{,}68$$

a) En ajoutant HCl(*aq*), on va faire réagir la composante basique du tampon selon la réaction :



$$B(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow BH^+(aq) + H_2O(l)$$

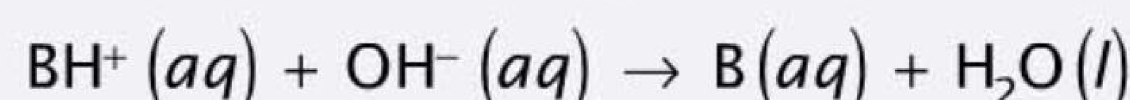
Copyright © 2017 Dunod.

	n_B (mol)	$n_{H_3O^+}$ (mol)	n_{BH^+} (mol)
Départ	$250 \cdot 10^{-3} \times 0,40$ $= 0,100$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$250 \cdot 10^{-3} \times 0,25$ $= 6,25 \cdot 10^{-2}$
Après réaction	$0,100 - 2,00 \cdot 10^{-3}$ $= 9,80 \cdot 10^{-2}$	~ 0	$6,25 \cdot 10^{-2} + 2,00 \cdot 10^{-3}$ $= 6,45 \cdot 10^{-2}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Comme la base faible et l'acide faible conjugué sont dans un même volume total :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a} = 8,68 + \log \frac{9,80 \cdot 10^{-2}}{6,45 \cdot 10^{-2}} = 8,86$$

b) En ajoutant NaOH(*aq*), on va faire réagir la composante acide du tampon selon la réaction :



$$BH^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow B(aq) + H_2O(l)$$

	n_{BH^+} (mol)	n_{OH^-} (mol)	n_B (mol)
Départ	$6,25 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,100
Après réaction	$6,25 \cdot 10^{-2} - 2,00 \cdot 10^{-3}$ $= 6,05 \cdot 10^{-2}$	~ 0	$0,100 + 2,00 \cdot 10^{-3}$ $= 0,102$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Comme l'acide faible et la base faible conjuguée sont dans un même volume total :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a} = 8,68 + \log \frac{0,102}{6,05 \cdot 10^{-2}} = 8,91$$

c) En ajoutant de l'eau, les concentrations en acide et base faibles varient mais proportionnellement. Par conséquent, le pH ne change pas : pH = 8,88.

13. Calculons la quantité de matière de chaque composé dans le mélange :

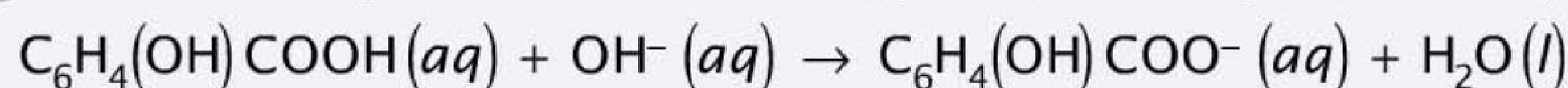
$$n_{C_6H_4(OH)COOH} = C_{C_6H_4(OH)COOH} \cdot V_{C_6H_4(OH)COOH} = 0,100 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{C_6H_4(OH)COO^-} = C_{C_6H_4(OH)COO^-} \cdot V_{C_6H_4(OH)COO^-} = 0,050 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 7,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Nous avons une solution tampon, composée de $C_6H_4(OH)COOH$ et $C_6H_4(OH)COONa$, dans un même volume total :

$$pH = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a} = 2,96 + \log \frac{7,50 \cdot 10^{-4}}{1,50 \cdot 10^{-3}} = 2,66$$

NaOH(*aq*) va réagir avec la composante acide du tampon, selon l'équation ionique nette :



$$C_6H_4(OH)COOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow C_6H_4(OH)COO^-(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{C_6H_4(OH)COOH}$ (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{C_6H_4(OH)COO^-}$ (mol)
Départ	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3} \times 0,200$ $= 8,00 \cdot 10^{-4}$	$7,50 \cdot 10^{-4}$
Après réaction	$1,50 \cdot 10^{-3} - 8,00 \cdot 10^{-4}$ $= 7,00 \cdot 10^{-4}$	~ 0	$7,50 \cdot 10^{-4} + 8,00 \cdot 10^{-4}$ $= 1,55 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Acide faible	-	Base faible conjuguée

La solution reste une solution tampon, où acide et base faibles sont dans un même volume total :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a} = 2,96 + \log \frac{1,55 \cdot 10^{-3}}{7,00 \cdot 10^{-4}} = 3,30$$

$$\rightarrow \Delta pH = 3,30 - 2,66 = 0,64$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

14. Le cyanure d'hydrogène est un acide faible (voir table 6 des tables de constantes).

$$n_{HCN} = C_{HCN} \cdot V_{HCN} = 0{,}50 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 200 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0{,}100 \text{ mol}$$

a) Après l'ajout de 200 mL d'eau :

$$C_{HCN} = \frac{n_{HCN}}{V_{HCN}} = \frac{0{,}100 \text{ mol}}{(200+200)\cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0{,}250 \text{ mol} \cdot L^{-1} = C_a$$

$$\rightarrow [H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{6{,}2 \cdot 10^{-10} \times 0{,}250} = 1{,}24 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$[H_3O^+]_{éq} < 5\ \% \text{ de } 0{,}250 \text{ mol}\cdot L^{-1} \ (= 1{,}250\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot L^{-1})$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (1{,}24\cdot 10^{-5}) = 4{,}90$$

b) $HCN(aq)$ (acide faible) et $CN^-(aq)$ (base faible conjuguée) forment une solution tampon. Calculons la quantité de matière de chaque composé du mélange :

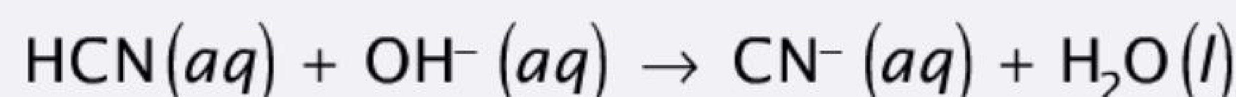
$$n_{HCN} = C_{HCN} \cdot V_{HCN} = 0{,}50 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 200 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0{,}100 \text{ mol}$$

$$n_{CN^-} = C_{CN^-} \cdot V_{CN^-} = 0{,}50 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 200 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0{,}100 \text{ mol}$$

$$\rightarrow [H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{n_a}{n_b} = 6{,}2 \cdot 10^{-10} \times \frac{0{,}100}{0{,}100} = 6{,}2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (6{,}2\cdot 10^{-10}) = 9{,}21$$

c) $HCN(aq)$ réagit avec $NaOH(aq)$ selon l'équation ionique nette :



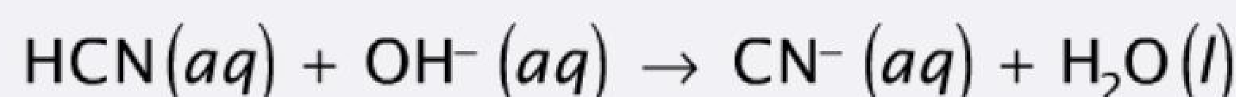
$$HCN(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CN^-(aq) + H_2O(l)$$

	n_{HCN} (mol)	n_{OH^-} (mol)	n_{CN^-} (mol)
Départ	0,100	$100\cdot 10^{-3} \times 0{,}25$ $= 2{,}50\cdot 10^{-2}$	–
Après réaction	$0{,}100 - 2{,}50\cdot 10^{-2}$ $= 7{,}50\cdot 10^{-2}$	~ 0	$2{,}50\cdot 10^{-2}$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Après réaction, le milieu est une solution tampon, constitué par un acide faible (HCN) et sa base faible conjuguée (CN^-). Acide et base étant dans un même volume total :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a} = 9{,}21 + \log \frac{2{,}50 \cdot 10^{-2}}{7{,}50 \cdot 10^{-2}} = 8{,}73$$

d) $HCN(aq)$ réagit avec $NaOH(aq)$ selon l'équation ionique nette :



$$HCN(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CN^-(aq) + H_2O(l)$$

	n_{HCN} (mol)	n_{OH^-} (mol)	n_{CN^-} (mol)
Départ	0,100	$200\cdot 10^{-3} \times 0{,}50$ $= 0{,}100$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	0,100
Composition du milieu	–	–	Base faible

Après réaction, il y a une base faible (CN^-) et de l'eau, dans le milieu :

Pour une base faible : $[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_b}$

$$C_b = \frac{n_{CN^-}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{0{,}100 \text{ mol}}{(200+200)\cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0{,}250 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Copyright © 2017 Dunod.

$$\rightarrow \left[OH^-\right]_{éq} = \sqrt{\frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{6{,}2 \cdot 10^{-10}} \times 0{,}250} = 0{,}002 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$[OH^-]_{éq} < 5\ \%\ \text{de}\ 0{,}250\ \text{mol} \cdot L^{-1}\ (= 1{,}25 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot L^{-1})$$

$$pOH = -\log [OH^-]_{éq} = -\log 0{,}002 = 2{,}70$$

$$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 2{,}70 = 11{,}30$$

15. Au départ, nous avons un triacide H_3A. Afin de préparer une solution tampon de pH = 10,50, il faut prendre le couple acide faible/base faible conjuguée, dont le pK_a est le plus proche du pH souhaité :

$$pK_{a2} = 10{,}70 \rightarrow H_2A^-/HA^{2-}$$

$H_3A(aq)$ réagit avec NaOH(aq) selon l'équation ionique nette :



$$H_3A(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2A^-(aq) + H_2O(l)$$

Afin d'atteindre le couple H_2A^-/HA^{2-}, NaOH(aq) doit être ajouté en excès :

	n_{H_3A} (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{H_2A^-}$ (mol)
Départ	$250{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100$ $= 2{,}50 \cdot 10^{-2}$	n_{NaOH}	–
Après réaction	~ 0	$n_{NaOH} - 2{,}50 \cdot 10^{-2}$	$2{,}50 \cdot 10^{-2}$
Composition du milieu	–	Base forte	Ampholyte

Le milieu contient un excès de base forte (NaOH) et un ampholyte (H_2A^-). En présence de la base forte, cet ion va se comporter comme un acide et réagir avec l'excès de base forte :



$$H_2A^-(aq) + OH^-(aq) \rightarrow HA^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{H_2A^-}$ (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{HA^{2-}}$ (mol)
Départ	$2{,}50 \cdot 10^{-2}$	$n_{NaOH} - 2{,}50 \cdot 10^{-2}$	–
Après réaction	$2{,}50 \cdot 10^{-2} - (n_{NaOH} - 2{,}50 \cdot 10^{-2})$ $= 5{,}00 \cdot 10^{-2} - n_{NaOH}$	~ 0	$n_{NaOH} - 2{,}50 \cdot 10^{-2}$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Le milieu contient un acide faible (H_2A^-) et sa base faible conjuguée (HA^{2-}) en proportions similaires, dans un même volume total de solution. Le milieu est donc une solution tampon :

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{C_b}{C_a} = pK_{a2} + \log \frac{n_b}{n_a}$$

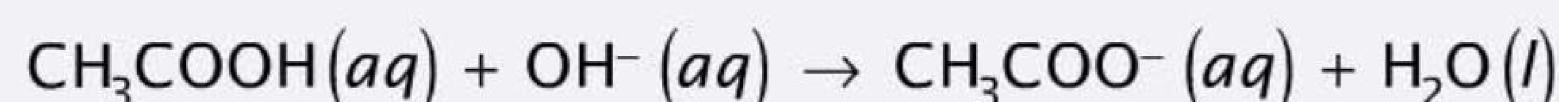
$$10{,}50 = 10{,}70 + \log \frac{n_{NaOH} - 2{,}50 \cdot 10^{-2}}{5{,}00 \cdot 10^{-2} - n_{NaOH}}$$

$$-0{,}20 = \log \frac{n_{NaOH} - 2{,}50 \cdot 10^{-2}}{5{,}00 \cdot 10^{-2} - n_{NaOH}} \rightarrow 0{,}63 = \frac{n_{NaOH} - 2{,}50 \cdot 10^{-2}}{5{,}00 \cdot 10^{-2} - n_{NaOH}} \rightarrow n_{NaOH} = 3{,}47 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le volume de NaOH(aq) est calculé grâce à la concentration :

$$V_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{C_{NaOH}} = \frac{3{,}47 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0{,}150 \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 231{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

16. a) Afin de préparer une solution tampon, on fait réagir CH_3COOH avec NaOH, selon l'équation ionique nette :



$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

	C_{CH_3COOH} **(mol·L⁻¹)**	C_{OH^-} **(mol·L⁻¹)**	$C_{CH_3COO^-}$ **(mol·L⁻¹)**
Départ	$50{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 5{,}00 \cdot 10^{-3}$	$V_{NaOH} \times 0{,}20$	–
Après réaction	$5{,}00 \cdot 10^{-3} - V_{NaOH} \times 0{,}20$	~ 0	$V_{NaOH} \times 0{,}20$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Le milieu est un milieu tampon :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b} \text{ ou } pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

Comme le volume total de solution est le même pour l'acide et la base, cette expression peut se simplifier et s'écrire :

$$pH = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a}$$

$$5{,}0 = 4{,}74 + \log \frac{0{,}20 \times V_{NaOH}}{5{,}00 \cdot 10^{-3} - 0{,}20 \times V_{NaOH}} \rightarrow 0{,}26 = \log \frac{0{,}20 \times V_{NaOH}}{5{,}00 \cdot 10^{-3} - 0{,}20 \times V_{NaOH}}$$

$$\rightarrow 1{,}82 = \frac{0{,}20 \times V_{NaOH}}{5{,}0 \cdot 10^{-3} - 0{,}20 \times V_{NaOH}} \rightarrow V_{NaOH} = 16{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

b) Au départ de la solution tampon obtenue au point a) :

	n_{CH_3COOH} **(mol)**	n_{OH^-} **(mol)**	$n_{CH_3COO^-}$ **(mol)**
Départ	$5{,}00 \cdot 10^{-3} - 3{,}22 \cdot 10^{-3} = 1{,}78 \cdot 10^{-3}$	n_{NaOH}	$16{,}1 \cdot 10^{-3} \times 0{,}20 = 3{,}22 \cdot 10^{-3}$

Pour obtenir une solution d'acétate de sodium, il faut que tout le CH_3COOH(*aq*) réagisse avec le NaOH(*aq*) :

$$n_{NaOH} = n_{CH_3COOH} = 1{,}78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\rightarrow V_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{C_{NaOH}} = \frac{1{,}78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0{,}20 \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 8{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

c) Le volume total de la solution obtenue au point b) est de (50,0 + 16,1 + 8,9) mL = 75,0 mL

$$C_b = \frac{n_{CH_3COO^-}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{(3{,}22 \cdot 10^{-3} + 1{,}78 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{75{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 6{,}67 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

CH_3COO^- est une base faible :

$$[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_b} = \sqrt{\frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} \times 6{,}67 \cdot 10^{-2}} = 6{,}09 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$[OH^-]_{éq} < 5$ % de $6{,}67 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹ (= $3{,}34 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹)

$pOH = -\log [OH^-]_{éq} = -\log (6{,}09 \cdot 10^{-6}) = 5{,}22$

$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 5{,}22 = 8{,}78$

17. a) Le butanoate de calcium, $(CH_3CH_2CH_2COO)_2Ca$, est un sel basique :

$$C_b = C_{CH_3CH_2CH_2COO^-} = 2 \cdot C_{(CH_3CH_2CH_2COO)_2Ca} = 2 \times 0{,}05 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 0{,}100 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_b} = \sqrt{\frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}5 \cdot 10^{-5}} \times 0{,}100} = 8{,}16 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

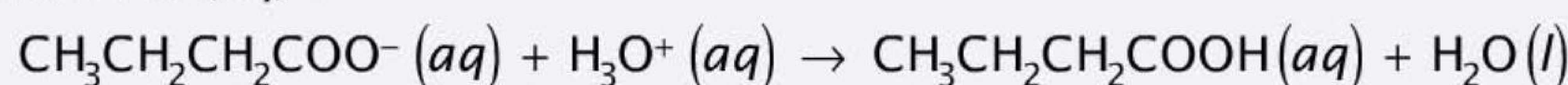
$[OH^-]_{éq} < 5$ % de 0,100 mol·L⁻¹ (= $5{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹)

$pOH = -\log [OH^-]_{éq} = -\log (8{,}16 \cdot 10^{-6}) = 5{,}09$

$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 5{,}09 = 8{,}91$

Copyright © 2017 Dunod.

b) Lors de l'ajout d'HCl(*aq*) :



$$CH_3CH_2CH_2COO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{CH_3CH_2CH_2COO^-}$ (mol)	$n_{H_3O^+}$ (mol)	$n_{CH_3CH_2CH_2COOH}$ (mol)
Départ	$200{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10$ $= 2{,}00 \cdot 10^{-2}$	$V_{HCl} \times 0{,}20$	–
Après réaction	$2{,}00 \cdot 10^{-2} - V_{HCl} \times 0{,}20$	~ 0	$V_{HCl} \times 0{,}20$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Après réaction, il y a une base faible ($CH_3CH_2CH_2COO^-$) et son acide faible conjugué ($CH_3CH_2CH_2COOH$), dans le milieu. La solution obtenue est une solution tampon, où acide et base faibles sont dans un même volume total :

$$pH = pK_a + \log\frac{C_b}{C_a} = pK_a + \log\frac{n_b}{n_a}$$

$$5{,}03 = 4{,}82 + \log\frac{2{,}00 \cdot 10^{-2} - V_{HCl} \times 0{,}20}{V_{HCl} \times 0{,}20}$$

$$0{,}21 = \log\frac{2{,}00 \cdot 10^{-2} - V_{HCl} \times 0{,}20}{V_{HCl} \times 0{,}20} \rightarrow 1{,}62 = \frac{2{,}00 \cdot 10^{-2} - V_{HCl} \times 0{,}20}{V_{HCl} \times 0{,}20}$$

$$\rightarrow V_{HCl} = 38{,}1 \cdot 10^{-3}\ L$$

c) Après ajout de 40,0 mL d'HCl(*aq*) :

	$n_{CH_3CH_2CH_2COO^-}$ (mol)	$n_{H_3O^+}$ (mol)	$n_{CH_3CH_2CH_2COOH}$ (mol)
Départ	$2{,}00 \cdot 10^{-2}$	$40{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}20$ $= 2{,}00 \cdot 10^{-2}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$2{,}00 \cdot 10^{-2}$
Composition du milieu	–	–	Acide faible

Après réaction, on est à l'équivalence et on trouve un acide faible ($CH_3CH_2CH_2COOH$) et de l'eau, dans le milieu.

$$C_a = \frac{n_{CH_3CH_2CH_2COOH}}{V_{total\ de\ solution}} = \frac{2{,}00 \cdot 10^{-2}\ mol}{(200{,}0 + 40{,}0) \cdot 10^{-3}\ L} = 0{,}0833\ mol \cdot L^{-1}$$

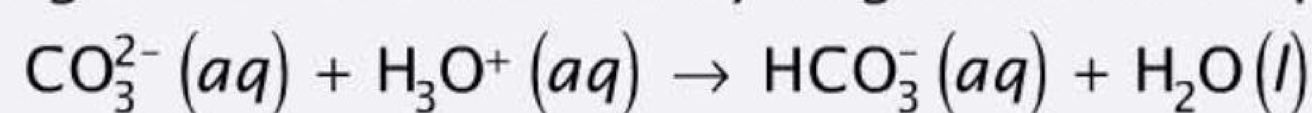
$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{1{,}5 \cdot 10^{-5} \times 0{,}0833} = 1{,}12 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$[H_3O^+]_{éq} < 5\ \%\ de\ 0{,}0833\ mol \cdot L^{-1}\ (= 4{,}16 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1})$$

$$pH = -\log[H_3O^+]_{éq} = -\log(1{,}12 \cdot 10^{-3}) = 2{,}95$$

18. Le carbonate de sodium réagit avec le chlorure d'hydrogène selon l'équation ionique suivante :



$$CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$$

a) Après ajout de 10,7 mL d'HCl(*aq*) :

	$n_{CO_3^{2-}}$ (mol)	$n_{H_3O^+}$ (mol)	$n_{HCO_3^-}$ (mol)
Départ	$50{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}05$ $= 2{,}50 \cdot 10^{-3}$	$10{,}7 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10$ $= 1{,}07 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$2{,}50 \cdot 10^{-3} - 1{,}07 \cdot 10^{-3}$ $= 1{,}43 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$1{,}07 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

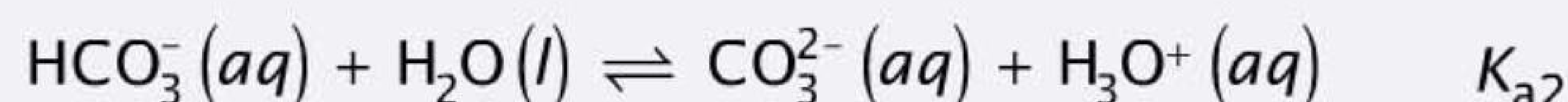
Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



Conseil méthodologique

Voir QCM 20.

Après réaction, le milieu contient une base faible (CO_3^{2-}) et son acide faible conjugué (HCO_3^-), dans un même volume total (→ simplification de la formule et utilisation des quantités de matière). Le milieu est une solution tampon, dont le couple acide faible/base faible intervient dans la 2e ionisation de H_2CO_3 :



$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a2}$$

$$pH = pK_{a2} + \log\frac{C_b}{C_a} = pK_{a2} + \log\frac{n_b}{n_a} = 10,33 + \log\frac{1,43 \cdot 10^{-3}}{1,07 \cdot 10^{-3}} = 10,46$$

b) Pour diminuer le pH de la solution obtenue en a) de 0,07 unité, HCl(*aq*) doit être ajouté à la solution :

	$n_{CO_3^{2-}}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	$n_{HCO_3^-}$ **(mol)**
Départ	$1,43 \cdot 10^{-3}$	n_{HCl}	$1,07 \cdot 10^{-3}$
Après réaction	$1,43 \cdot 10^{-3} - n_{HCl}$	~ 0	$1,07 \cdot 10^{-3} + n_{HCl}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Le milieu reste un milieu tampon :

$$pH = pK_{a2} + \log\frac{n_b}{n_a}$$

Lorsqu'HCl est ajouté, le pH diminue de 0,07 unité :

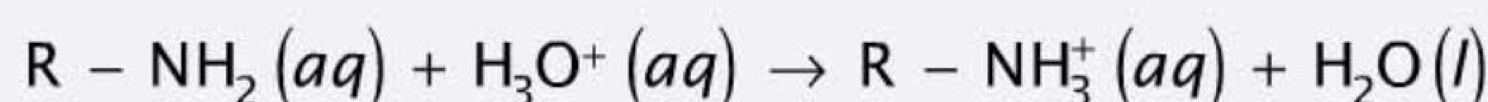
$$10,46 - 0,07 = 10,33 + \log\frac{1,43 \cdot 10^{-3} - n_{HCl}}{1,07 \cdot 10^{-3} + n_{HCl}}$$

$$0,06 = \log\frac{1,43 \cdot 10^{-3} - n_{HCl}}{1,07 \cdot 10^{-3} + n_{HCl}} \rightarrow 1,148 = \frac{1,43 \cdot 10^{-3} - n_{HCl}}{1,07 \cdot 10^{-3} + n_{HCl}} \rightarrow n_{HCl} = 9,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

La masse d'HCl à ajouter est de :

$$m_{HCl} = n_{HCl} \cdot M_{HCl} = 9,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \times 36,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,00342 \text{ g} = 3,42 \text{ mg}$$

19. La base faible R-NH_2 réagit avec HCl selon l'équation ionique nette :



$$R - NH_2(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow R - NH_3^+(aq) + H_2O(l)$$

Après ajout de 12,0 mL d'HCl :

	n_{R-NH_2} **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	$n_{R-NH_3^+}$ **(mol)**
Départ	$25,0 \cdot 10^{-3} \times 0,129$ $= 3,22 \cdot 10^{-3}$	$12,0 \cdot 10^{-3} \times 0,134$ $= 1,61 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$3,22 \cdot 10^{-3} - 1,61 \cdot 10^{-3}$ $= 1,61 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$1,61 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Lorsque la concentration en base faible est égale à la concentration en acide faible conjugué, nous sommes à la demi-équivalence : $pH = pK_a + \log\frac{n_b}{n_a}$ devient $pH = pK_a = 9,30$ (car $n_a = n_b$)

À l'équivalence : $n_{R-NH_2} = n_{HCl}$

$$n_{HCl} = C_{HCl} \cdot V_{HCl} = 0,134 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 24,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 3,216 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{R-NH_2} = n_{HCl} = 3,216 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\rightarrow C_{R-NH_2} = \frac{n_{R-NH_2}}{V_{R-NH_2}} = \frac{3,216 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{25,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,129 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Copyright © 2017 Dunod.

Comme pK_a = 9,30, pK_b = 14,00 – pK_a = 4,70 → $K_b = 10^{-4,70} = 1,995 \cdot 10^{-5}$

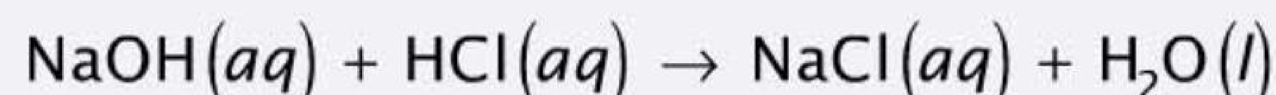
Le pH initial de la solution de base faible R-NH_2 vaut :

$$[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{1,995 \cdot 10^{-5} \times 0,129} = 1,60 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$[OH^-]_{éq} < 5\ \%\ de\ 0,129\ mol \cdot L^{-1}\ (= 6,45 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1})$$
$$pOH = -\log [OH^-]_{éq} = -\log (1,60 \cdot 10^{-3}) = 2,80$$
$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 2,80 = 11,20$$

20. a) NaOH(*aq*) (base forte) réagit avec HCl(*aq*) (acide fort) selon l'équation moléculaire :



$$NaOH(aq) + HCl(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

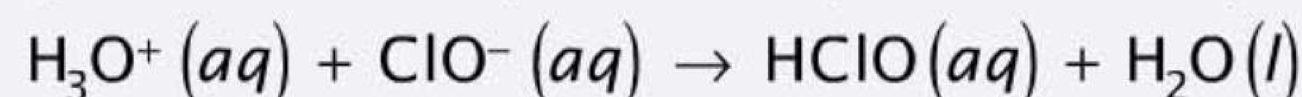
	n_{NaOH} (mol)	n_{HCl} (mol)	n_{NaCl} (mol)
Départ	$10,0 \cdot 10^{-3} \times 0,350$ $= 3,50 \cdot 10^{-3}$	$40,0 \cdot 10^{-3} \times 0,030$ $= 1,20 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$3,50 \cdot 10^{-3} - 1,20 \cdot 10^{-3}$ $= 2,30 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$1,20 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Base forte	–	Sel neutre

Après réaction, il y a, dans le milieu, un excès de base forte (NaOH) et un sel neutre (NaCl) (voir fiche 7).

$$[OH^-] = \frac{n_{NaOH}}{V_{total\ de\ solution}} = \frac{2,30 \cdot 10^{-3}\ mol}{(10,0 + 40,0) \cdot 10^{-3}\ L} = 4,60 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (4,60 \cdot 10^{-2}) = 1,34$$
$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 1,34 = 12,66$$

b) HNO_3(*aq*) (acide fort) réagit avec KClO(*aq*) (sel basique) selon l'équation ionique nette :



$$H_3O^+(aq) + ClO^-(aq) \rightarrow HClO(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{H_3O^+}$ (mol)	n_{ClO^-} (mol)	n_{HClO} (mol)
Départ	$20,0 \cdot 10^{-3} \times 0,200$ $= 4,00 \cdot 10^{-3}$	$20,0 \cdot 10^{-3} \times 0,200$ $= 4,00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$4,00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	–	Acide faible

Après réaction, on est à l'équivalence et il reste un acide faible (HClO) et de l'eau dans le milieu :

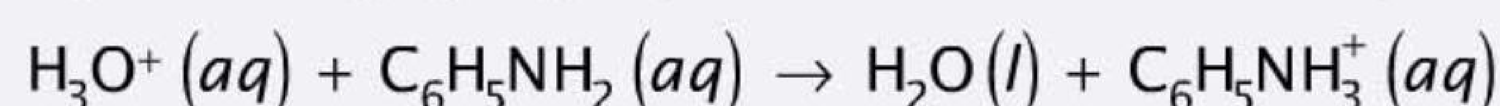
$$C_a = \frac{n_{HClO}}{V_{total\ de\ solution}} = \frac{4,00 \cdot 10^{-3}\ mol}{(20,0 + 20,0) \cdot 10^{-3}\ L} = 0,100\ mol \cdot L^{-1}$$

$$[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-8} \times 0,100} = 6,32 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$[H_3O^+]_{éq} < 5\ \%\ de\ 0,100\ mol \cdot L^{-1}\ (= 5,00 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1})$$
$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (6,32 \cdot 10^{-5}) = 4,20$$

c) HCl(*aq*) (acide fort) réagit avec $C_6H_5NH_2$(*aq*) (base faible), selon l'équation ionique nette :



$$H_3O^+(aq) + C_6H_5NH_2(aq) \rightarrow H_2O(l) + C_6H_5NH_3^+(aq)$$

	$n_{H_3O^+}$ (mol)	$n_{C_6H_5NH_2}$ (mol)	$n_{C_6H_5NH_3^+}$ (mol)
Départ	$20,0 \cdot 10^{-3} \times 0,250$ $= 5,00 \cdot 10^{-3}$	$40,0 \cdot 10^{-3} \times 0,100$ $= 4,00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$5,00 \cdot 10^{-3} - 4,00 \cdot 10^{-3}$ $= 1,00 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$4,00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Acide fort	–	Acide faible

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Après réaction, il y a un excès d'acide fort (HCl) et un acide faible ($C_6H_5NH_3^+$) dans le milieu. Dans ce cas, nous négligerons la contribution en H_3O^+ provenant de l'acide faible devant les H_3O^+ produits par l'acide fort :

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{n_{HCl}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{(20{,}0 + 40{,}0) \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 1{,}67 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (1{,}67 \cdot 10^{-2}) = 1{,}78$$

d) NaOH(*aq*) (base forte) réagit avec H_3PO_4(*aq*) (acide faible) selon l'équation ionique nette :



$$OH^-(aq) + H_3PO_4(aq) \rightarrow H_2O(l) + H_2PO_4^-(aq)$$

	n_{OH^-} (mol)	$n_{H_3PO_4}$ (mol)	$n_{H_2PO_4^-}$ (mol)
Départ	$175{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100 = 1{,}75 \cdot 10^{-2}$	$125{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100 = 1{,}25 \cdot 10^{-2}$	–
Après réaction	$1{,}75 \cdot 10^{-2} - 1{,}25 \cdot 10^{-2} = 5{,}00 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$1{,}25 \cdot 10^{-2}$
Composition du milieu	Base forte	–	Ampholyte

Le milieu contient un excès de base forte (NaOH) et un ampholyte ($H_2PO_4^-$). En présence de la base forte, cet ion va se comporter comme un acide et réagir avec l'excès de base forte :



$$H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq) \rightarrow HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{H_2PO_4^-}$ (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{HPO_4^{2-}}$ (mol)
Départ	$1{,}25 \cdot 10^{-2}$	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$1{,}25 \cdot 10^{-2} - 5{,}00 \cdot 10^{-3} = 7{,}50 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Après réaction, le milieu contient un acide faible ($H_2PO_4^-$) et sa base faible conjuguée (HPO_4^{2-}). Le milieu est un milieu tampon, dont le couple acide faible/base faible conjuguée intervient dans la 2^e ionisation d'H_3PO_4 : $H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \quad K_{a2}$

Comme le volume total de solution est le même pour l'acide et la base, on peut écrire :

$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = K_{a2} \cdot \frac{C_a}{C_b} = K_{a2} \cdot \frac{n_a}{n_b} = 6{,}2 \cdot 10^{-8} \times \frac{7{,}50 \cdot 10^{-3}}{5{,}00 \cdot 10^{-3}} = 9{,}30 \cdot 10^{-8}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (9{,}30 \cdot 10^{-8}) = 7{,}03$$

21. Calculons les quantités de matière de chaque composé de la solution tampon $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$:

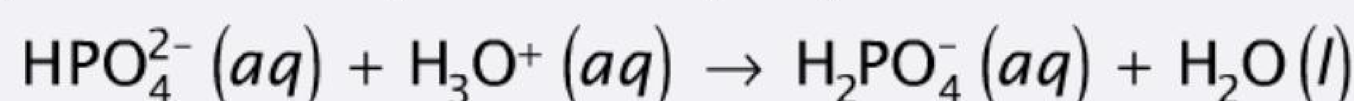
$$n_{H_2PO_4^-} = C_{H_2PO_4^-} \cdot V_{H_2PO_4^-} = 0{,}10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}$$

$$n_{HPO_4^{2-}} = C_{HPO_4^{2-}} \cdot V_{HPO_4^{2-}} = 0{,}10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}$$

Le volume total de la solution étant identique pour les deux composants du mélange tampon :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_b}{n_a} = 7{,}21 + \log \frac{1{,}5 \cdot 10^{-4}}{1{,}5 \cdot 10^{-4}} = 7{,}21$$

HCl va réagir avec la composante basique du tampon, selon la réaction :

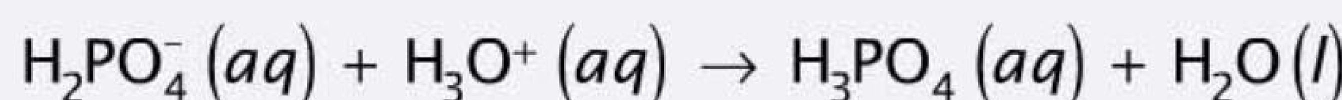


$$HPO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{HPO_4^{2-}}$ (mol)	$n_{H_3O^+}$ (mol)	$n_{H_2PO_4^-}$ (mol)
Départ	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}10 = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Après réaction	~ 0	$3{,}0 \cdot 10^{-4} - 1{,}5 \cdot 10^{-4} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4} + 1{,}5 \cdot 10^{-4} = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$
Composition du milieu	–	Acide fort	Ampholyte

Copyright © 2017 Dunod.

Le milieu contient un excès d'acide fort (HCl) et un ampholyte ($H_2PO_4^-$). En présence de l'acide fort, cet ion va se comporter comme une base et réagir avec l'excès d'acide fort :



$$H_2PO_4^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \rightarrow H_3PO_4\,(aq) + H_2O\,(l)$$

	$n_{H_2PO_4^-}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	$n_{H_3PO_4}$ **(mol)**
Départ	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	–
Après réaction	$3{,}0 \cdot 10^{-4} - 1{,}5 \cdot 10^{-4} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$	~ 0	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Le milieu contient une base faible ($H_2PO_4^-$) et son acide faible conjugué (H_3PO_4).

Dans ce milieu, la concentration en H_3O^+ produite par l'acide faible ne peut plus être négligée ni devant C_a, ni devant C_b (car K_{a1} est élevé) :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_{a1} \cdot \frac{C_a - [H_3O^+]_{éq}}{C_b + [H_3O^+]_{éq}}$$

$$C_a = C_{H_3PO_4} = \frac{n_{H_3PO_4}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}}{30{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 0{,}005\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_b = C_{H_2PO_4^-} = \frac{n_{H_2PO_4^-}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}}{30{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 0{,}005\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[H_3O^+]_{éq}$ se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_{a1} \cdot \frac{C_a - [H_3O^+]_{éq}}{C_b + [H_3O^+]_{éq}} = 6{,}9 \cdot 10^{-3} \times \frac{0{,}005 - [H_3O^+]_{éq}}{0{,}005 + [H_3O^+]_{éq}}$$

Soit l'équation du second degré suivante : $[H_3O^+]_{éq}^2 + 0{,}0119 \times [H_3O^+]_{éq} - 3{,}45 \cdot 10^{-5} = 0$

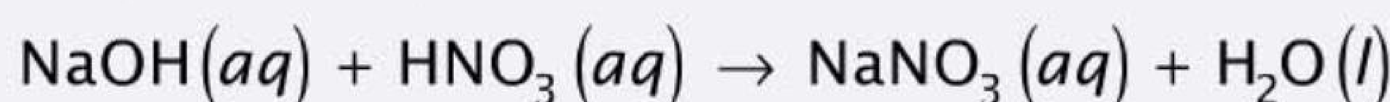
$[H_3O^+]_{éq}$ peut prendre deux valeurs : $2{,}41 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1} et $-0{,}0143$ mol·L^{-1} (à rejeter car < 0).

$$pH = -\log\,[H_3O^+]_{éq} = -\log\,(2{,}41 \cdot 10^{-3}) = 2{,}62$$

22. Il s'agit d'un titrage en retour. Commençons par déterminer la quantité de matière de NaOH initiale et en excès :

$$n_{\text{NaOH initiale}} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0{,}200\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 1{,}00 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

Le NaOH en excès étant titré par HNO_3 selon l'équation moléculaire :



$$NaOH\,(aq) + HNO_3\,(aq) \rightarrow NaNO_3\,(aq) + H_2O\,(l)$$

$$n_{\text{NaOH en excès}} = n_{HNO_3} = C_{HNO_3} \cdot V_{HNO_3} = 0{,}350\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 14{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 5{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

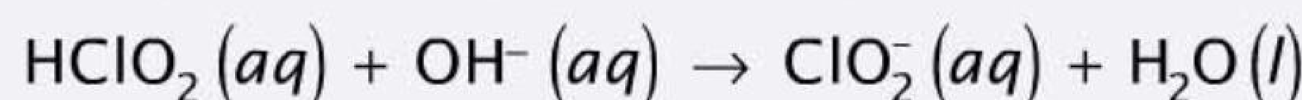
La quantité de matière de NaOH qui réagit avec l'acide organique est de :

$$n_{NaOH} = n_{\text{NaOH initiale}} - n_{\text{NaOH en excès}} = 1{,}00 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} - 5{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} = 5{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$\rightarrow n_{acide} = n_{NaOH} = 5{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$\rightarrow M_{acide} = \frac{m_{acide}}{n_{acide}} = \frac{0{,}760\ \text{g}}{5{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}} = 152{,}15\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow \text{Acide mandélique}$$

23. a) $HClO_2(aq)$ réagit avec $KOH(aq)$ selon l'équation ionique nette :



$$HClO_2\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow ClO_2^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

D'un point de vue qualitatif, à l'équivalence, le milieu est composé de ClO_2^- (base faible).

D'un point de vue quantitatif : soit un volume de 1,0 L de de solution aqueuse de chlorite d'hydrogène :

$$n_{HClO_2} = n_{OH^-} = C_{HClO_2} \cdot V_{HClO_2} = 0{,}060\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1{,}0\ \text{L} = 0{,}060\ \text{mol} = n_{ClO_2^-}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$\rightarrow V_{OH^-} = \frac{n_{OH^-}}{C_{OH^-}} = \frac{0{,}060 \text{ mol}}{0{,}03 \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 2{,}0 \text{ L}$$

Calcul du pH : à l'équivalence, le volume total de la solution est de : 1,0 + 2,0 = 3,0 L

$ClO_2^-(aq)$ est une base faible : $\left[OH^-\right]_{éq} = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_b}$

$$C_b = \frac{n_{ClO_2^-}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{0{,}060 \text{ mol}}{3{,}0 \text{ L}} = 0{,}020 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\left[OH^-\right]_{éq} = \sqrt{\frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}1 \cdot 10^{-2}} \times 0{,}020} = 1{,}35 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$[OH^-]_{éq} < 5$ % de 0,020 $mol \cdot L^{-1}$ (= $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$)

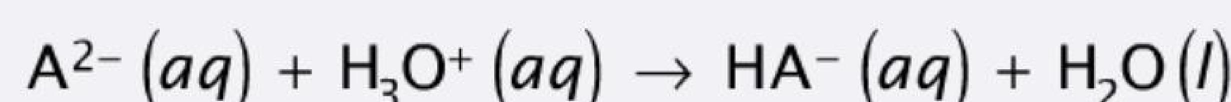
$pOH = -\log [OH^-]_{éq} = -\log (1{,}35 \cdot 10^{-7}) = 6{,}87$

$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 6{,}87 = 7{,}13$

Selon la table 7 des tables de constantes, l'indicateur coloré le plus approprié, c'est-à-dire celui dont le pK_{ind} est le plus proche du pH à l'équivalence est :

le bleu de bromothymol (pK_{ind} = 7,1)

b) L'acide tartrique a pour formule $HOOC(CHOH)_2COOH$. C'est un diacide, que nous noterons H_2A. Son sel de sodium sera donc Na_2A (A^{2-}). Cette base réagit avec HI(*aq*) selon l'équation ionique nette :



$$A^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow HA^-(aq) + H_2O(l)$$

À la 1^re^ équivalence, *d'un point de vue qualitatif*, le milieu est composé d'HA^- (ampholyte).

D'un point de vue quantitatif : soit un volume de 1,0 L de de solution aqueuse de tartrate de sodium :

Au départ : $n_{A^{2-}} = n_{H_3O^+} = C_{A^{2-}} \cdot V_{A^{2-}} = 0{,}025 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 1{,}0 \text{ L} = 0{,}025 \text{ mol}$

À l'équivalence : $n_{HA} = 0{,}025 \text{ mol}$

$$\rightarrow V_{H_3O^+} = \frac{n_{H_3O^+}}{C_{H_3O^+}} = \frac{0{,}025 \text{ mol}}{0{,}10 \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 0{,}250 \text{ L}$$

Calcul du pH : à la 1^re^ équivalence, HA^- est un ampholyte :

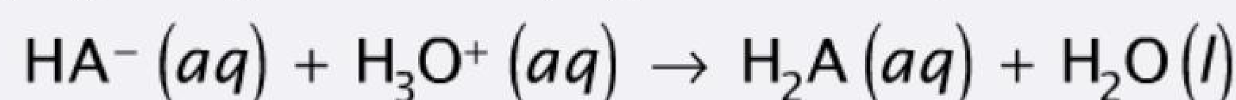
$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{1{,}0 \cdot 10^{-3} \times 4{,}6 \cdot 10^{-5}} = 2{,}14 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (2{,}14 \cdot 10^{-4}) = 3{,}67$$

Selon la table 7 des tables de constantes, l'indicateur coloré le plus approprié est :

le bleu de bromophénol (pK_{ind} = 3,9)

À la 2^e^ équivalence, HA^- (*aq*) réagit avec HI(*aq*) selon l'équation ionique :



$$HA^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_2A(aq) + H_2O(l)$$

D'un point de vue qualitatif, le milieu est composé d'H_2A (acide faible).

D'un point de vue quantitatif : $n_{HA^-} = n_{H_2A} = 0{,}025 \text{ mol}$

Calcul du pH : à la 2^e^ équivalence, H_2A est un acide faible. Le volume total de la solution est de :

$$1{,}0 \text{ L } (H_2A) + 2 \cdot V_{HI} = 1{,}0 + 2 \times 0{,}25 = 1{,}5 \text{ L}$$

L'acide faible H_2A intervient dans l'équation de 1^re^ ionisation de l'acide tartrique → K_{a1}

Pour un acide faible : $\left[H_3O^+\right]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot C_a}$

$$C_a = \frac{n_{H_2A}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{0{,}025 \text{ mol}}{1{,}5 \text{ L}} = 0{,}0167 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = \sqrt{1{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}0167} = 4{,}08 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Copyright © 2017 Dunod.

La formule simplifiée ne peut être utilisée car la règle des 5 % n'est pas respectée :

$$[H_3O^+]_{éq} > 5\ \%\ \text{de}\ 0{,}0167\ \text{mol} \cdot L^{-1}\ (= 8{,}35 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot L^{-1})$$

L'équation du second degré doit être résolue :

$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot \left(C_a - \left[H_3O^+\right]_{éq}\right)}$$

$$\left[H_3O^+\right]_{éq}^2 + K_{a1} \cdot \left[H_3O^+\right]_{éq} - K_{a1} \cdot C_a = 0$$

$$\left[H_3O^+\right]_{éq}^2 + 1{,}0 \cdot 10^{-3} \times \left[H_3O^+\right]_{éq} - 1{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}0167 = 0$$

$[H_3O^+]_{éq}$ peut prendre deux valeurs : $3{,}61 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1} et –0,00462 mol·L^{-1} (à rejeter car < 0).

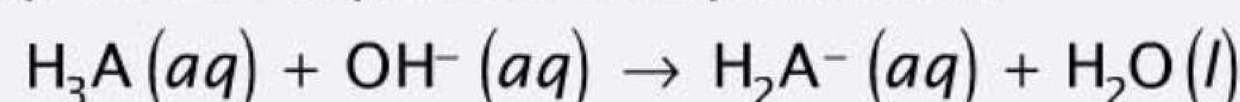
$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (3{,}61 \cdot 10^{-3}) = 2{,}44$$

Selon la table 7 des tables de constantes, l'indicateur coloré le plus approprié est :

le bleu de thymol (acide) ($pK_{ind} = 1{,}7$)

c) L'acide citrique est un triacide faible, qu'on notera H_3A.

$H_3A(aq)$ réagit avec NaOH(aq) selon l'équation ionique nette :



$$H_3A\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow H_2A^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

À la 1re équivalence, *d'un point de vue qualitatif*, le milieu est composé d'H_2A^- (ampholyte).

D'un point de vue quantitatif : soit un volume de 1,0 L de de solution aqueuse d'acide citrique :

$$n_{H_3A} = n_{OH^-} = C_{H_3A} \cdot V_{H_3A} = 0{,}040\ \text{mol} \cdot L^{-1} \times 1{,}0\ L = 0{,}040\ \text{mol}$$

$$n_{H_3A} = n_{H_2A^-} = 0{,}040\ \text{mol}$$

$$\rightarrow V_{OH^-} = \frac{n_{OH^-}}{C_{OH^-}} = \frac{0{,}040\ \text{mol}}{0{,}20\ \text{mol} \cdot L^{-1}} = 0{,}20\ L$$

Calcul du pH : à la 1re équivalence, H_2A^- est un ampholyte :

$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{7{,}4 \cdot 10^{-4} \times 1{,}7 \cdot 10^{-5}} = 1{,}12 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (1{,}12 \cdot 10^{-4}) = 3{,}95$$

Selon la table 7 des tables de constantes, l'indicateur coloré le plus approprié est :

le bleu de bromophénol ($pK_{ind} = 3{,}9$)

À la 2e équivalence, H_2A^- (aq) réagit avec NaOH(aq) selon l'équation ionique nette :



$$H_2A^-\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow HA^{2-}\,(aq) + H_2O\,(l)$$

D'un point de vue qualitatif, le milieu est composé d'HA^{2-} (ampholyte).

D'un point de vue quantitatif : $n_{H_2A^-} = n_{HA^{2-}} = 0{,}04$ mol

Calcul du pH : à la 2e équivalence, HA^{2-} est un ampholyte :

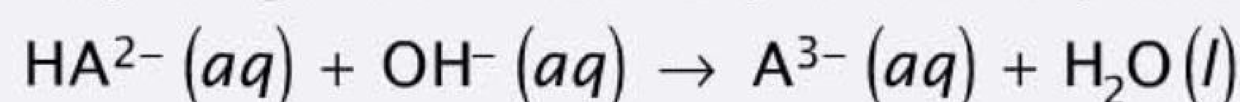
$$\left[H_3O^+\right]_{éq} = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}} = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-5} \times 4{,}0 \cdot 10^{-7}} = 2{,}61 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log (2{,}61 \cdot 10^{-6}) = 5{,}58$$

Selon la table 7 des tables de constantes, l'indicateur coloré le plus approprié est :

le rouge de méthyle ($pK_{ind} = 5{,}0$)

À la 3e équivalence, HA^{2-} (aq) réagit avec NaOH(aq) selon l'équation ionique nette :



$$HA^{2-}\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow A^{3-}\,(aq) + H_2O\,(l)$$

D'un point de vue qualitatif, le milieu est composé d'A^{3-} (base faible).

D'un point de vue quantitatif : $n_{HA^{2-}} = n_{A^{3-}} = 0{,}04$ mol

Calcul du pH : à la 3e équivalence, A^{3-} est une base faible. Le volume total de la solution est de : 1,0 L (H_3A) + $3 \cdot V_{NaOH} = 1{,}0 + 2 \times 0{,}20 = 1{,}6$ L

$$\left[OH^-\right]_{éq} = \sqrt{K_{b1} \cdot C_b} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{a3}} \cdot C_b}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$C_b = \frac{n_{A^{3-}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{0,04 \text{ mol}}{1,6 \text{ L}} = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\left[OH^-\right]_{\text{éq}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,0 \cdot 10^{-7}} \times 0,025} = 2,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$[OH^-]_{\text{éq}} < 5$ % de 0,025 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (= $1,25 \cdot 10^{-3}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$pOH = - \log [OH^-]_{\text{éq}} = - \log (2,50 \cdot 10^{-5}) = 4,60$

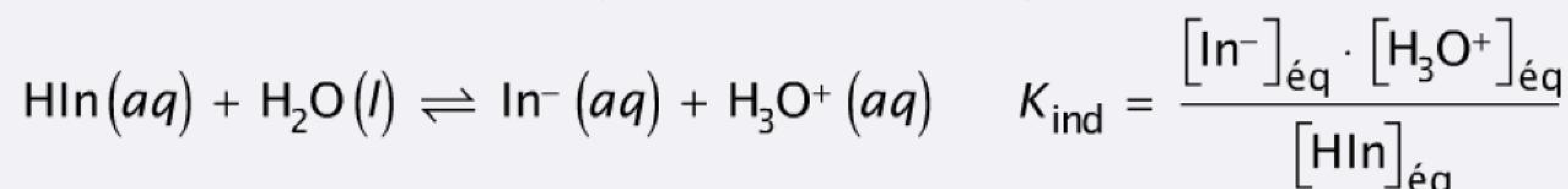
$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 4,60 = 9,40$

Selon la table 7 des tables de constantes, l'indicateur coloré le plus approprié est :

la phénolphtaléine ($pK_{\text{ind}} = 9,4$)

La 3e équivalence n'est jamais utilisée car le saut de pH est peu visible.

24. Un indicateur coloré est un acide faible (ou une base faible) dont la couleur varie avec le pH :



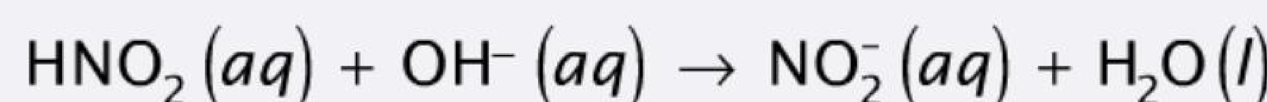
$$HIn(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons In^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{\text{ind}} = \frac{\left[In^-\right]_{\text{éq}} \cdot \left[H_3O^+\right]_{\text{éq}}}{\left[HIn\right]_{\text{éq}}}$$

	C_{HIn} ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	C_{In^-} (mol)	$C_{H_3O^+}$ (mol)
Départ	$2,9 \cdot 10^{-4}$	~ 0	~ 0
À l'équilibre	$2,9 \cdot 10^{-4} - x$	x	x

Or, $pH = 4,79 \rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}} = 10^{-pH} = 10^{-4,79} = 1,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = x$

$$\rightarrow K_{\text{ind}} = \frac{\left(1,62 \cdot 10^{-5}\right)^2}{2,9 \cdot 10^{-4} - 1,62 \cdot 10^{-5}} = 9,61 \cdot 10^{-7} \rightarrow pK_{\text{ind}} = 6,02$$

25. a) $HNO_2(aq)$ réagit avec $KOH(aq)$, selon l'équation ionique nette :



$$HNO_2(aq) + OH^-(aq) \rightarrow NO_2^-(aq) + H_2O(l)$$

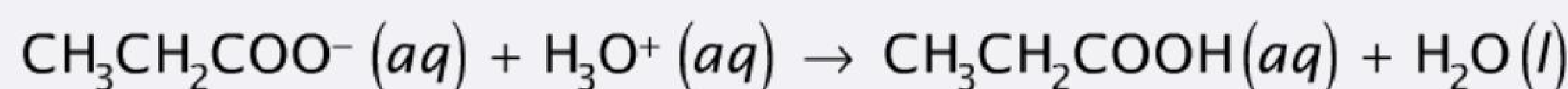
	n_{HNO_2} (mol)	n_{OH^-} (mol)	$n_{NO_2^-}$ (mol)
Départ	$50,0 \cdot 10^{-3} \times 0,250$ $= 1,25 \cdot 10^{-2}$	$25,0 \cdot 10^{-3} \times 0,100$ $= 2,50 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$1,25 \cdot 10^{-2} - 2,50 \cdot 10^{-3}$ $= 1,00 \cdot 10^{-2}$	~ 0	$2,50 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Acide faible	–	Base faible conjuguée

Après réaction, le milieu est un milieu tampon, constitué d'un acide faible (HNO_2) et de sa base faible conjuguée (NO_2^-). Acide et base faibles étant dans un même volume total :

$$pH = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a} = 3,25 + \log \frac{2,50 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^{-2}} = 2,65$$

Le rouge de méthyle (voir table 7 des tables de constantes) vire de couleur dans une zone de pH comprise entre 4,8 et 6,0. En-dessous d'un pH de 4,8, cet indicateur est rouge et au-dessus d'un pH de 6,0, il est jaune. Par conséquent, la solution ci-dessus sera ROUGE.

b) $CH_3CH_2COOLi(aq)$ réagit avec $HI(aq)$, selon l'équation ionique nette :



$$CH_3CH_2COO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow CH_3CH_2COOH(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{CH_3CH_2COO^-}$ (mol)	$n_{H_3O^+}$ (mol)	$n_{CH_3CH_2COOH}$ (mol)
Départ	$40,0 \cdot 10^{-3} \times 0,100$ $= 4,00 \cdot 10^{-3}$	$20,0 \cdot 10^{-3} \times 0,200$ $= 4,00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	~ 0	$4,00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	–	Acide faible

Copyright © 2017 Dunod.

Après réaction, le milieu contient un acide faible (CH_3CH_2COOH) :

Pour un acide faible : $\left[H_3O^+\right]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a}$

$$C_a = \frac{n_{CH_3CH_2COOH}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{4{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(40{,}0 + 20{,}0) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0{,}067 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\rightarrow \left[H_3O^+\right]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{1{,}3 \cdot 10^{-5} \times 0{,}067} = 9{,}31 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

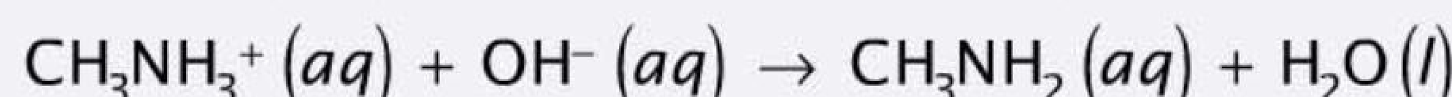
L'application de la formule simplifiée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$[H_3O^+]_{éq} < 5\ \% \text{ de } 0{,}067 \text{ mol} \cdot L^{-1} \ (= 3{,}33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1})$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log 0{,}067 = 3{,}03$$

→ Avec le rouge de méthyle, la solution ci-dessus sera ROUGE (pH < 4,80).

c) $CH_3NH_3I(aq)$ réagit avec NaOH(aq), selon l'équation ionique nette :



$$CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3NH_2(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{CH_3NH_3^+}$ **(mol)**	n_{OH^-} **(mol)**	$n_{CH_3NH_2}$ **(mol)**
Départ	$10{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}105$ $= 1{,}05 \cdot 10^{-3}$	$10{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}125$ $= 1{,}25 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	~ 0	$1{,}25 \cdot 10^{-3} - 1{,}05 \cdot 10^{-3}$ $= 0{,}20 \cdot 10^{-3}$	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	–	Base forte	Base faible

Après réaction, le milieu contient un excès de base forte (OH^-), une base faible (CH_3NH_2) et de l'eau. Dans ce cas, nous négligerons la contribution des OH^- provenant de la base faible devant les OH^- produits par l'excès de base forte :

$$\left[OH^-\right] = \frac{n_{OH^-}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{0{,}20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(10{,}0 + 10{,}0) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0{,}01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0{,}01 = 2{,}00$$

$$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 2{,}00 = 12{,}00$$

→ Avec le rouge de méthyle, la solution ci-dessus sera JAUNE (pH > 6,00).

d) $NaHCO_3(aq)$ réagit avec $HCl(aq)$, selon l'équation ionique nette :



$$HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

	$n_{HCO_3^-}$ **(mol)**	$n_{H_3O^+}$ **(mol)**	$n_{H_2CO_3}$ **(mol)**
Départ	$75{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}150$ $= 1{,}12 \cdot 10^{-2}$	$50{,}0 \cdot 10^{-3} \times 0{,}100$ $= 5{,}00 \cdot 10^{-3}$	–
Après réaction	$1{,}12 \cdot 10^{-2} - 5{,}00 \cdot 10^{-3}$ $= 6{,}25 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$
Composition du milieu	Base faible	–	Acide faible conjugué

Après réaction, le milieu est un milieu tampon, constitué par une base faible (HCO_3^-) et son acide faible conjugué (H_2CO_3). Acide et base faibles étant dans un même volume total :

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{n_b}{n_a} = 6{,}35 + \log \frac{6{,}25 \cdot 10^{-3}}{5{,}00 \cdot 10^{-3}} = 6{,}45$$

→ Avec le rouge de méthyle, la solution ci-dessus sera JAUNE (pH > 6,00).

Remarque

À l'équivalence, la couleur de la solution ci-dessus sera orange, soit la couleur observée si on mélange un volume de solution rouge et un volume de solution jaune → couleur intermédiaire.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Copyright © 2017 Dunod.

Schéma de synthèse : Les réactions acido-basiques

Fiche 1 : Définitions fondamentales

- Arrhénius
- Brønsted-Lowry
- Lewis

→

Fiche 2 : Ionisation de l'eau

- $K_w = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq} = 1 \cdot 10^{-14}$

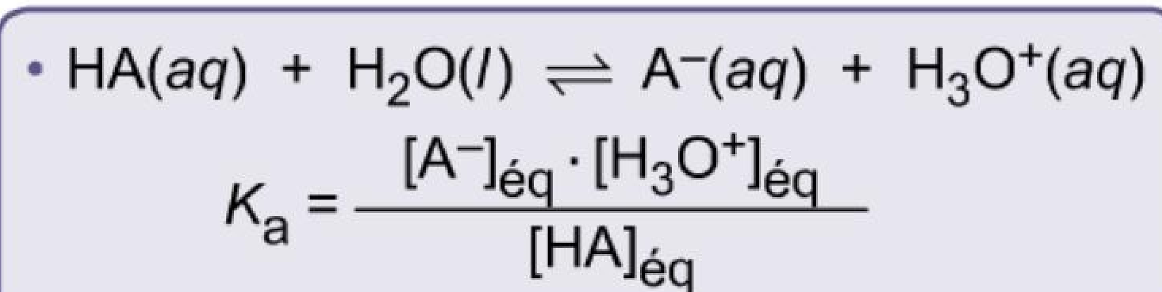
→

Fiche 3 : Échelle des pH

- $pH = -\log [H_3O^+]_{éq}$
- $pOH = -\log [OH^-]_{éq}$
- $pH = 14{,}00 - pOH$

- Solution acide : pH < 7,00
- Solution neutre : pH = 7,00
- Solution basique : pH > 7,00

Fiche 4 : Force des acides et constantes d'acidité



- $HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$

$$K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}}$$

→

Fiche 6 : Relation entre K_a et K_b pour un couple acide/base conjuguée

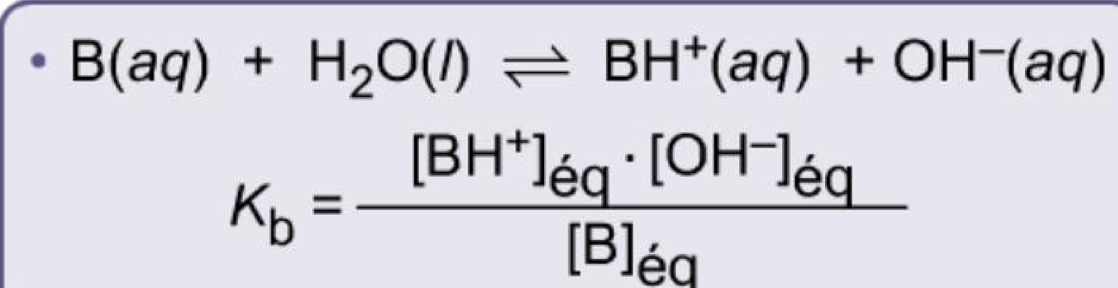
$$K_a \cdot K_b = K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

→

Fiche 7 : Caractère acido-basique des sels

- AF + BF → sel NEUTRE
- Af + BF → sel BASIQUE
- AF + Bf → sel ACIDE
- Af + Bf → sel ACIDE ou BASIQUE ou NEUTRE (par compensation)

Fiche 5 : Force des bases et constantes de basicité



- $B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq)$

$$K_b = \frac{[BH^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[B]_{éq}}$$

Fiche 8 : Classification des acides et des bases

Copyright © 2017 Dunod.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



Fiche 9 : Calcul du pH des acides forts et des bases fortes

- $[H_3O^+] = C_a$
- $[OH^-] = C_b$
- $pH = -\log [H_3O^+]$
- $pOH = -\log [OH^-]$

→ **Fiche 11 :** Mélanges d'acides (ou de bases)

→ **Fiche 14 :** Calcul du pH d'une solution amphotère

- $[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$
- $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$

Fiche 10 : Calcul du pH des solutions d'acides faibles ou de bases faibles

- $[H_3O^+]^2_{éq} + K_a \cdot [H_3O^+]_{éq} - K_a \cdot C_a = 0$ ou $[H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \cdot C_a}$
- $[OH^-]^2_{éq} + K_b \cdot [OH^-]_{éq} - K_b \cdot C_b = 0$ ou $[OH^-]_{éq} = \sqrt{K_b \cdot C_b}$ (règle des 5 %)

Fiche 12 : Solutions tampon

- $[H_3O^+]_{éq} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$
- $pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$

(relation de Henderson-Hasselbalch)

→ **Fiche 13 :** Propriétés des solutions tampon

Fiche 15 : Équivalence et courbes de titrage acido-basique

a Acide + b Base → Produits

$\frac{1}{a} n_{acide} = \frac{1}{b} n_{base}$

→ **Fiche 18 :** Indicateurs acido-basiques

Fiche 16 : Courbe de titrage d'un acide fort par une base forte

↔ **Fiche 17 :** Courbe de titrage d'un acide faible par une base forte

Fiche 19 : Polyacides et polybases ou acides et bases polyfonctionnels

→ **Fiche 20 :** Courbe de titrage d'un acide polyfonctionnel par une base forte

→ **Fiche 21 :** Courbe de titrage d'une base polyfonctionnelle par un acide fort

Copyright © 2017 Dunod.

Les équilibres ioniques : réactions de précipitation et de complexation

4

MOTS-CLÉS

- équilibre de précipitation
- précipité
- solubilité
- solution saturée
- solution insaturée
- solution sursaturée
- composé soluble/insoluble
- produit de solubilité
- effet d'ions communs
- principe de Le Châtelier
- ion complexe
- ligand
- précipitation sélective
- précipitation complète
- complexe de coordination
- métal de transition
- ligand monodenté/bidenté/polydenté
- nombre/indice de coordination
- constante de formation du complexe
- géométrie et nomenclature des complexes
- diamagnétisme, paramagnétisme
- théorie du champ cristallin
- champ fort/faible

Objectifs

- Expliciter les concepts de produit de solubilité et de constante de complexation.
- Définir les facteurs affectant la solubilité d'un composé ionique.
- Prévoir la formation de précipités ou de complexes au cours des réactions.
- Discuter de la précipitation sélective et de la séparation analytique de cations métalliques.
- Définir la nature des complexes, leur géométrie, leurs propriétés magnétiques et optiques.

Copyright © 2017 Dunod.

CE LIVRE SERA BIENTÔT DISPONIBLE

Copyright © 2017 Dunod.

Il s'agit d'un **équilibre dynamique**, c'est-à-dire un équilibre qui résulte de deux processus inverses qui se produisent simultanément et à la même vitesse : la réaction de dissolution (passage solide → dissous) et la réaction de cristallisation (passage dissous → solide).

Remarque

Ce phénomène se produit sans qu'on puisse en observer les effets directement à l'œil nu.

On considère habituellement trois catégories de solutés :

- les solutés entièrement solubles ;
- les solutés partiellement solubles ;
- les solutés « insolubles ».

Remarque

Le mot « insoluble » ne signifie pas que la substance a une solubilité nulle. « Insoluble » signifie simplement que la solubilité est très petite, si petite qu'on n'observe rien *à l'œil nu (pas de diminution apparente de la quantité de composé utilisé dans la solution comme soluté).*

On a l'habitude de considérer, *en première approximation,* un sel comme :
– ***entièrement soluble***, si sa solubilité est supérieure à ~ $2 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1} ;
– ***partiellement soluble***, si sa solubilité est comprise entre ~ $1 \cdot 10^{-5}$ et ~ $2 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1} ;
– ***insoluble***, si sa solubilité est inférieure ou égale à ~ $1 \cdot 10^{-5}$ mol·L^{-1}.

Les règles générales de solubilité des principaux composés ioniques ont été rappelées au début du volume de *Chimie générale*[1] et figurent dans la table 2 des tables de constantes. Elles nous apprennent, par exemple, que les halogénures d'Ag^+, Pb^{2+} (à l'exception de $PbCl_2$), Cu^+ et Hg_2^{2+} sont des sels insolubles, alors que tous les autres chlorures sont entièrement solubles dans l'eau à 25 °C.

D'autre part, si des ions chlorure sont additionnés progressivement à une solution contenant simultanément des ions Pb^{2+}(*aq*) et des ions Ag^+(*aq*), on constate que la totalité du chlorure d'argent précipite avant que le chlorure de plomb(II) ne commence à précipiter.

Cela signifie que le chlorure d'argent est beaucoup plus insoluble que le chlorure de plomb(II).

Ce sont ces différences de comportement que nous allons essayer d'interpréter.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes,* Dunod, 384 p.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

Produit de solubilité de sels faiblement solubles

L'étude des équilibres de solubilité des électrolytes est habituellement limitée aux cas où les substances sont peu solubles ou insolubles.

Considérons la mise en solution du phosphate de cuivre(II). Celle-ci est caractérisée par l'équilibre de solubilité : $Cu_3(PO_4)_2\,(s) \rightleftharpoons 3\ Cu^{2+}\,(aq) + 2\ PO_4^{3-}\,(aq)$

La constante d'équilibre associée est : $K_{\acute{e}q} = \dfrac{[Cu^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2}{[Cu_3(PO_4)_2(s)]}$ à 25 °C

Comme la concentration d'un solide pur est assimilée à son activité qui est unitaire, on peut définir une nouvelle constante K_s telle que :

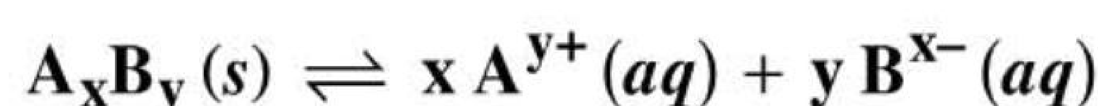
$$K_s \approx K_{\acute{e}q} \cdot [Cu_3(PO_4)_2(s)] = [Cu^{2+}]^3_{\acute{e}q} \cdot [PO_4^{3-}]^2_{\acute{e}q}$$

Dès lors, à une température donnée, le produit des concentrations en ions d'une substance affectées de leurs exposants (coefficients stœchiométriques), dans sa solution saturée, est constant.

On appelle **produit de solubilité K_s**, le produit des concentrations des ions à l'équilibre de solubilité, en tenant compte de la répartition des charges (électroneutralité). La valeur du K_s des sels faiblement solubles est consignée dans la table 8 des tables de constantes.

De manière générale

Pour un composé $A_xB_y(s)$, l'équilibre de solubilité s'écrit :



$$\mathbf{A_xB_y\,(s) \rightleftharpoons x\,A^{y+}\,(aq) + y\,B^{x-}\,(aq)}$$

et le produit de solubilité est :

$$\mathbf{K_s = [A^{y+}]^x_{\acute{e}q} \cdot [B^{x-}]^y_{\acute{e}q}}$$

Il est important de clarifier la distinction faite entre solubilité et produit de solubilité.

- Le **produit de solubilité (K_s)** est une constante d'équilibre, définie à une température précise. Le produit de solubilité ne s'applique que si la solution est saturée, c'est-à-dire lorsqu'elle coexiste en présence d'un excès de solide. Si la concentration des ions en équilibre est modifiée, le système évolue toujours spontanément, de manière à retrouver une nouvelle position d'équilibre (Principe de Le Châtelier).
- La **solubilité (s)** est une concentration en électrolytes à l'équilibre, dans une solution saturée, à une température donnée.

Il y a évidemment une relation entre solubilité et produit de solubilité.

Copyright © 2017 Dunod.

Relation entre solubilité et produit de solubilité de sels faiblement solubles

Considérons la mise en solution de trois composés différents : $AgCl(s)$, $Mg(OH)_2(s)$ et $Al(OH)_3(s)$.

Dissolution du chlorure d'argent dans l'eau pure à 25 °C

L'équilibre de solubilité d'$AgCl(s)$ est : $AgCl\,(s) \rightleftharpoons Ag^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$

Le produit de solubilité, associé à cet équilibre, est :

$$K_s = [Ag^+]_{éq} \cdot [Cl^-]_{éq} = 1{,}8 \cdot 10^{-10} \text{ (voir table 8 des tables de constantes)}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles d'$AgCl(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Ag^+(aq)$ et s moles d'ions $Cl^-(aq)$.

Dès lors, le produit de solubilité devient : $K_s = s \cdot s = s^2$

La solubilité s à 25 °C peut donc être calculée grâce au produit de solubilité :

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-10}} = 1{,}34 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

À l'équilibre, à cette température, on trouve que seulement $1{,}34 \cdot 10^{-5}$ mol de chlorure d'argent se dissolvent dans un litre d'eau. Aussi faible que cette concentration puisse paraître, elle est néanmoins importante dans de nombreuses situations.

Dissolution de l'hydroxyde de magnésium dans l'eau pure à 25 °C

L'équilibre de solubilité de $Mg(OH)_2(s)$ est : $Mg\,(OH)_2\,(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}\,(aq) + 2\ OH^-\,(aq)$

Le produit de solubilité, associé à cet équilibre, est :

$$K_s = [Mg^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} = 5{,}6 \cdot 10^{-12} \text{ (voir table 8 des tables de constantes)}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Mg(OH)_2(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Mg^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $OH^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient : $K_s = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3$ et la solubilité à 25 °C se calcule grâce à la relation :

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5{,}6 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1{,}12 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dissolution de l'hydroxyde d'aluminium dans l'eau pure à 25 °C

L'équilibre de solubilité d'$Al(OH)_3(s)$ est : $Al\,(OH)_3\,(s) \rightleftharpoons Al^{3+}\,(aq) + 3\ OH^-\,(aq)$

Le produit de solubilité, associé à cet équilibre, est :

$$K_s = [Al^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]^3_{éq} = 1{,}3 \cdot 10^{-33} \text{ (voir table 8 des tables de constantes)}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles d'$Al(OH)_3(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Al^{3+}(aq)$ et $3s$ moles d'ions $OH^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient : $K_s = s \cdot (3s)^3 = 27 \cdot s^4$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,3 \cdot 10^{-33}}{27}} = 2,63 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si on compare les trois solubilités, on peut conclure que :

$$s\,(Mg(OH)_2) > s\,(AgCl) > s\,(Al(OH)_3)$$

Les solubilités sont le plus souvent exprimées en mol $\cdot$ L^{-1} ou, parfois, en masse de soluté pour 100 mL de solvant.

Les produits de solubilité K_s sont consignés dans la table 8 des tables de constantes à 25 °C. On ne leur attribue généralement pas d'unités. Ils permettent de définir la solubilité de nombreux sels.

Exemple

Le produit de solubilité du phosphate de calcium est égal à $2,1 \cdot 10^{-33}$ à 25 °C.

Calculez la solubilité de ce sel (a) en termes de concentration molaire et (b) en termes de concentration massique.

L'équilibre de solubilité est le suivant : $Ca_3(PO_4)_2\,(s) \rightleftharpoons 3\ Ca^{2+}\,(aq) + 2\ PO_4^{3-}\,(aq)$

Établissons un tableau d'avancement :

	$C_{Ca_3(PO_4)_2(s)}$ (mol · L^{-1})	$C_{Ca^{2+}(aq)}$ (mol · L^{-1})	$C_{PO_4^{3-}(aq)}$ (mol · L^{-1})
Départ	Solide	0	0
Changement	Solide	+ 3s	+ 2s
À l'équilibre	Solide	3s	2s

(a) $K_s = [Ca^{2+}]^3_{éq} \cdot [PO_4^{3-}]^2_{éq} = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108 \cdot s^5 = 2,1 \cdot 10^{-33}$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = \sqrt[5]{\frac{2,1 \cdot 10^{-33}}{108}} = 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le phosphate de calcium est un sel insoluble ($s \leqslant 1 \cdot 10^{-5}$ mol $\cdot$ L^{-1}).

(b) Il y a donc $1,14 \cdot 10^{-7}$ mol de $Ca_3(PO_4)_2$ dans 1 L de solution. Convertissons cette quantité de matière en masse :

$$m_{Ca_3(PO_4)_2} = n_{Ca_3(PO_4)_2} \cdot M_{Ca_3(PO_4)_2} = 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \times 310,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 3,54 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$
$$\rightarrow s = 3,54 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Remarque

Pour déterminer les K_s des composés ioniques, on doit mesurer des concentrations en solution, qui sont très souvent très faibles. L'incertitude, associée à la mesure, est généralement importante. Ceci explique les valeurs parfois fort différentes observées d'une table des constantes à l'autre.

Exemples :

MnS – $K_s = 2,3 \cdot 10^{-13}$ (table 8 de cet ouvrage) – $3,0 \cdot 10^{-14}$ (Averill[1]) – $5,0 \cdot 10^{-15}$ (Hill[2])

$MgCO_3$ – $K_s = 6,8 \cdot 10^{-6}$ (table 8 de cet ouvrage) – $4,0 \cdot 10^{-5}$ (Averill) – $3,5 \cdot 10^{-8}$ (Hill)

Copyright © 2017 Dunod.

1 Averill B., Eldredge P. (2011), *General chemistry principles, patterns and applications*. Saylor Foundation.

2 Hill J., Petrucci R. *et al.* (2008), *Chimie des solutions,* ERPI.

Attention : La comparaison directe des K_s pour en déduire la solubilité des sels ne peut se faire directement à partir de la table 8 des tables de constantes que si les sels considérés libèrent le même nombre d'ions en solution (par molécule).

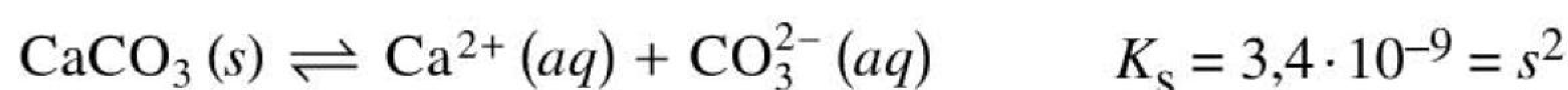
Exemple

Parmi les trois sels suivants, lequel est le plus soluble à 25 °C ?



$$CaCO_3(s) – PbCrO_4(s) – AgCl(s)$$

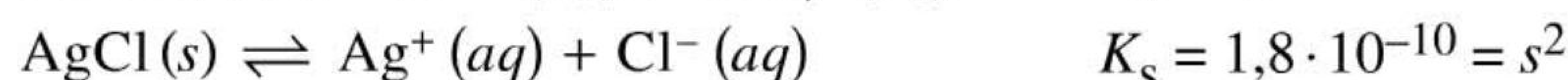
Ces trois sels libèrent, par molécule, le même nombre d'ions en phase aqueuse (deux dans ce cas-ci) :



$$CaCO_3\,(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq) \qquad K_s = 3{,}4 \cdot 10^{-9} = s^2$$



$$PbCrO_4\,(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\,(aq) + CrO_4^{2-}\,(aq) \qquad K_s = 2{,}8 \cdot 10^{-13} = s^2$$



$$AgCl\,(s) \rightleftharpoons Ag^{+}\,(aq) + Cl^{-}\,(aq) \qquad K_s = 1{,}8 \cdot 10^{-10} = s^2$$

Pour des composés libérant le même nombre d'ions en solution, le composé le plus soluble est celui dont la valeur de K_s est la plus élevée → $CaCO_3$

Par contre, **pour des solides ne libérant pas le même nombre d'ions en phase aqueuse, seul le calcul de la solubilité au départ du K_s permet de déterminer le composé le plus soluble**.

Exemple

Parmi les sels suivants, lequel est le plus soluble à 25 °C ?



$$Ni(OH)_2(s) – Ag_3PO_4(s)$$

Ces deux sels ne libèrent pas le même nombre d'ions en solution :



$$Ni(OH)_2\,(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}\,(aq) + 2\ OH^{-}\,(aq) \qquad K_s = 5{,}5 \cdot 10^{-16}$$



$$Ag_3PO_4\,(s) \rightleftharpoons 3\ Ag^{+}\,(aq) + PO_4^{3-}\,(aq) \qquad K_s = 8{,}9 \cdot 10^{-17}$$

Calculons la solubilité de chaque sel :

a) $Ni(OH)_2(s)$: $[Ni^{2+}]_{éq} = s$ et $[OH^-]_{éq} = 2s$

$$K_s = [Ni^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,5 \cdot 10^{-16}}{4}} = 5,16 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) $Ag_3PO_4(s)$: $[Ag^+]_{éq} = 3s$ et $[PO_4^{3-}]_{éq} = s$

$$K_s = [Ag^+]^3_{éq} \cdot [PO_4^{3-}]_{éq} = (3s)^3 \cdot s = 27 \cdot s^4$$

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{8,9 \cdot 10^{-17}}{27}} = 4,26 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On voit donc que $s\ (Ag_3PO_4) > s\ (Ni(OH)_2)$, alors que $K_s\ (Ni(OH)_2) > K_s\ (Ag_3PO_4)$.
Le sel le plus soluble est le sel dont la solubilité est la plus élevée (K_s le plus grand) → Ag_3PO_4

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Fiche 4

Effets d'ions communs

Dans une solution saturée, si la concentration de l'anion augmente, il faut que la concentration du cation diminue et *vice versa*, puisque le K_s doit rester constant. Aussi, la solubilité d'un composé ionique va dépendre de la concentration d'autres composés présents dans la solution, qui contiennent le même type d'ions. Cet effet porte le nom d'**effet d'ions communs**.

Lorsqu'on ajoute un cation ou un anion commun à la solution en équilibre, l'équilibre de solubilité se déplace comme le prévoit le principe de Le Châtelier[1]. En conséquence, la solubilité d'un sel insoluble diminue toujours en présence d'un ion commun présent dans le milieu.

Ainsi, en présence de cations magnésium à 25 °C, l'équilibre :



$$Mg_3(PO_4)_2\,(s) \rightleftharpoons 3\ Mg^{2+}\,(aq) + 2\ PO_4^{3-}\,(aq)$$

se déplace vers la gauche. Le système tend à s'opposer à la perturbation, en faisant disparaître les ions magnésium, c'est-à-dire en précipitant le phosphate de magnésium.

→ **La solubilité d'un solide ionique est diminuée par rapport à sa solubilité dans l'eau pure, lorsqu'un ion commun est présent dans la solution.**

Exemple

Calculez la solubilité du phosphate de calcium dans une solution aqueuse de $CaCl_2$ 0,20 mol·L^{-1} à 25 °C.

L'équilibre impliqué est le suivant : $Ca_3(PO_4)_2\,(s) \rightleftharpoons 3\ Ca^{2+}\,(aq) + 2\ PO_4^{3-}\,(aq)$

Établissons un tableau d'avancement :

	$C_{Ca_3(PO_4)_2(s)}$ (mol · L^{-1})	$C_{Ca^{2+}(aq)}$ (mol · L^{-1})	$C_{PO_4^{3-}(aq)}$ (mol · L^{-1})
Départ	Solide	0,20	0
Changement	Solide	+ 3*s*	+ 2*s*
À l'équilibre	Solide	0,20 + 3*s*	2*s*

$K_s = [Ca^{2+}]^3_{éq} \cdot [PO_4^{3-}]^2_{éq} = (0{,}20 + 3s)^3 \cdot (2s)^2 = 2{,}1 \cdot 10^{-33}$ (voir table 8 des tables de constantes).

Dans l'eau pure, la concentration en $Ca^{2+} = 1{,}14 \cdot 10^{-7}$ mol·L^{-1} (voir fiche 3). Comme l'ajout d'ions communs déplace l'équilibre vers la gauche, la solubilité *s* sera inférieure à $1{,}14 \cdot 10^{-7}$ mol·L^{-1} et donc $3s$ sera négligeable devant 0,20 mol·L^{-1} : $3s < 5\ \%$ de 0,20 mol·L^{-1}. Cette simplification est appelée **règle des 5 %**.

$$K_s = [Ca^{2+}]^3_{éq} \cdot [PO_4^{3-}]^2_{éq} = (0{,}20)^3 \times (2s)^2 = 0{,}032 \times s^2 = 2{,}1 \cdot 10^{-33}$$

$$s = \sqrt{\frac{2{,}1 \cdot 10^{-33}}{0{,}032}} = 2{,}6 \cdot 10^{-16}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'approximation effectuée est bel et bien justifiée puisque $s = 2{,}6 \cdot 10^{-16}$ mol·L^{-1} (et donc $3s$) < 5 % $[Ca^{2+}]_{initiale}$ (= $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}). Cette valeur représente la concentration des cations $Ca^{2+}(aq)$ lorsque la solution et l'excès de solide sont en équilibre dynamique. On voit que l'ion commun fait diminuer la solubilité du sel de façon drastique.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes,* Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.

Facteurs affectant la solubilité

Plusieurs facteurs peuvent affecter la solubilité d'un composé ionique :

- la température ;
- la formation de paires d'ions ;
- le pH ;
- la formation d'ions complexes.

La température

Comme le système constitué par la solution saturée en présence d'un excès de solide est le siège d'un équilibre dynamique, on peut supposer que l'équilibre sera perturbé par des variations de température selon la relation suivante :

$$K_s = \exp\left(\frac{-\Delta H^0_{sol}}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^0_{sol}}{R}\right)$$

ΔS^0_{sol} est la **variation d'entropie standard de dissolution** du sel à 25 °C.

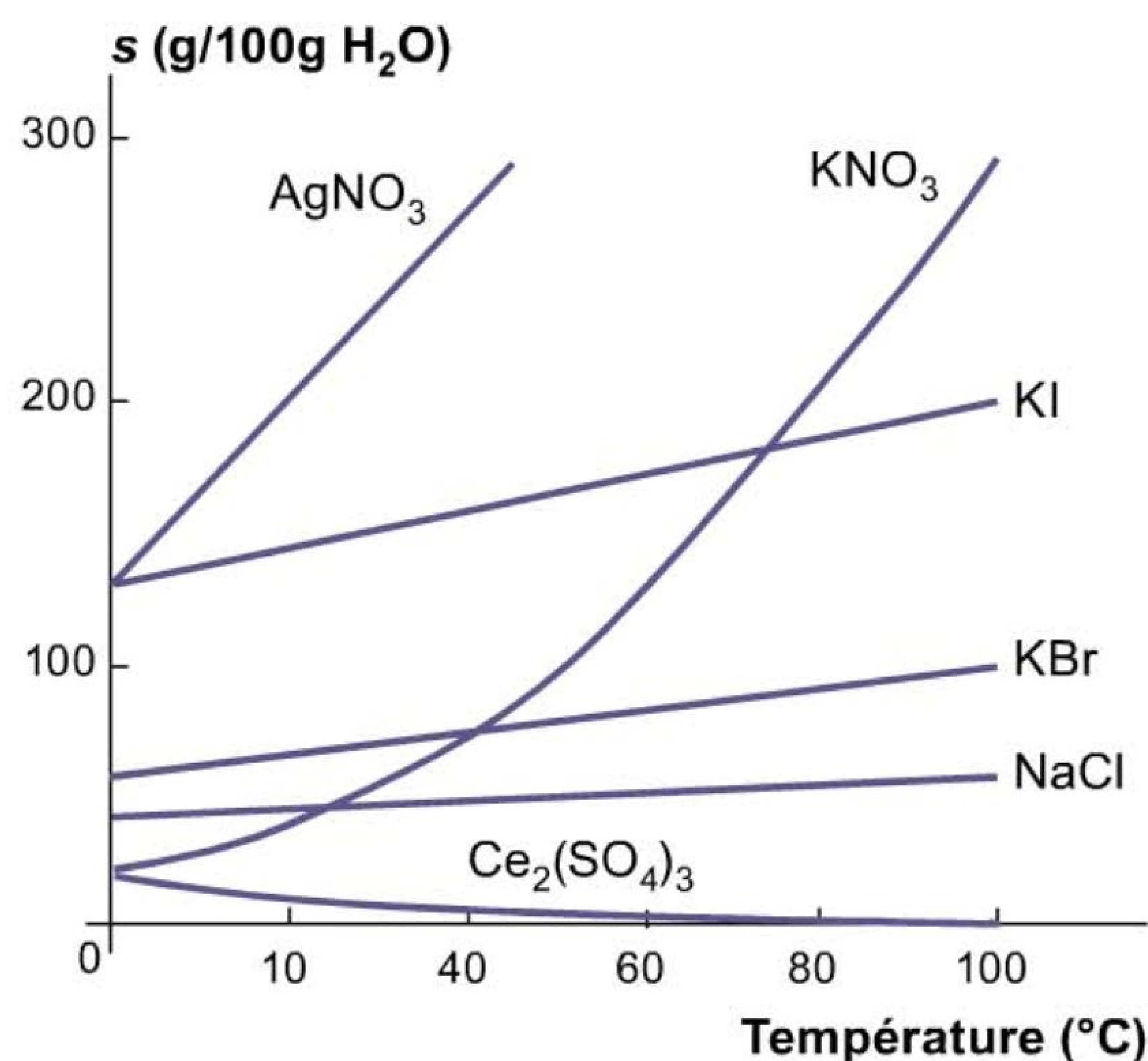
ΔH^0_{sol} est la **variation d'enthalpie standard de dissolution** du sel à 25 °C. Elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir sous forme de chaleur à une mole de soluté ionique pour le dissocier dans l'eau (ou qui est libérée par une mole de soluté ionique lors de sa dissolution), lorsque la température et la pression sont constantes.

L'effet de la température doit donc se discuter en fonction du signe de cette grandeur.

– Si la dissolution est endothermique, c'est-à-dire caractérisée par un $\Delta H^0_{sol} > 0$, elle sera favorisée par une élévation de température[1]. Dès lors, la solubilité sera, dans ce cas, une fonction croissante de la température : *s* augmente si *T* augmente.

– Si, au contraire, la dissolution est exothermique ($\Delta H^0_{sol} < 0$), la solubilité diminuera lorsque la température s'élève : *s* diminue si *T* augmente.

Comme le montre la figure ci-dessous :



1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

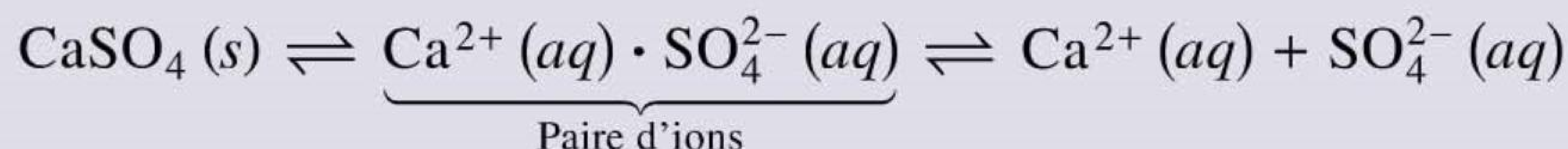
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

L'augmentation de solubilité avec la température est le comportement expérimental le plus fréquent. Les exceptions correspondent à des situations où les hypothèses simplificatrices faites, en particulier sur l'idéalité de la solution, ne s'appliquent plus.

La formation de paires d'ions

Une **paire d'ions** est constituée d'un cation et d'un anion qui, en solution aqueuse, se trouvent associés l'un à l'autre par des interactions électrostatiques, comme dans le solide ionique, et migrent sous forme de paire.

Comme l'illustre la relation suivante, lors de la formation de paires d'ions, un deuxième équilibre doit être envisagé :



$$CaSO_4\,(s) \rightleftharpoons \underbrace{Ca^{2+}\,(aq) \cdot SO_4^{2-}\,(aq)}_{\text{Paire d'ions}} \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq)$$

La paire d'ions est représentée par le symbole du cation et celui de l'anion séparés par un point.

Exemple

À 25 °C, la solubilité du sulfate de calcium, prévue par le K_s trouvé dans la table 8 des tables de constantes, se calcule comme suit : $CaSO_4\,(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq)$

$$K_s = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [SO_4^{2-}]_{éq} = s^2$$

$$K_s = 4{,}9 \cdot 10^{-5} \text{ et } s = \sqrt{K_s} = 7{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Or, expérimentalement, la solubilité mesurée est de $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1} soit, à peu près, le double. Cette différence est attribuée à la formation de paires d'ions.

La formation de paires d'ions a lieu essentiellement avec les cations bi- et trivalents (M^{2+} et M^{3+}). Elle ne concerne pas les cations monovalents (M^+).

Le pH

La solubilité de nombreux composés ioniques insolubles dépend souvent du pH du milieu. Les composés concernés sont ceux qui libèrent un (des) ion(s) ayant un comportement acido-basique, à savoir : les ions hydroxyde (OH^-), les ions sulfures (S^{2-}), les ions phosphate (PO_4^{3-}), les ions carbonate (CO_3^{2-})…

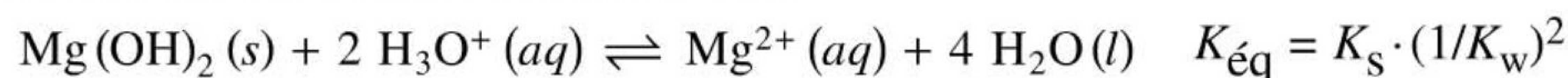
Exemple 1

L'hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$, est relativement insoluble dans l'eau pure à 25 °C ($K_s = 5{,}6 \cdot 10^{-12}$). Comment se comporte ce composé si on modifie le pH de la solution ?

Soit l'équilibre : $Mg(OH)_2\,(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}\,(aq) + 2\ OH^-\,(aq) \quad K_s$

Si on ajoute un acide fort à une solution saturée qui contient un excès de $Mg(OH)_2(s)$, la réaction suivante se produit : $2\ OH^-\,(aq) + 2\ H_3O^+\,(aq) \rightleftharpoons 4\ H_2O\,(l) \quad (1/K_w)^2$

Si on somme ces deux équations, on obtient :



$$Mg(OH)_2\,(s) + 2\ H_3O^+\,(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}\,(aq) + 4\ H_2O\,(l) \quad K_{éq} = K_s \cdot (1/K_w)^2$$

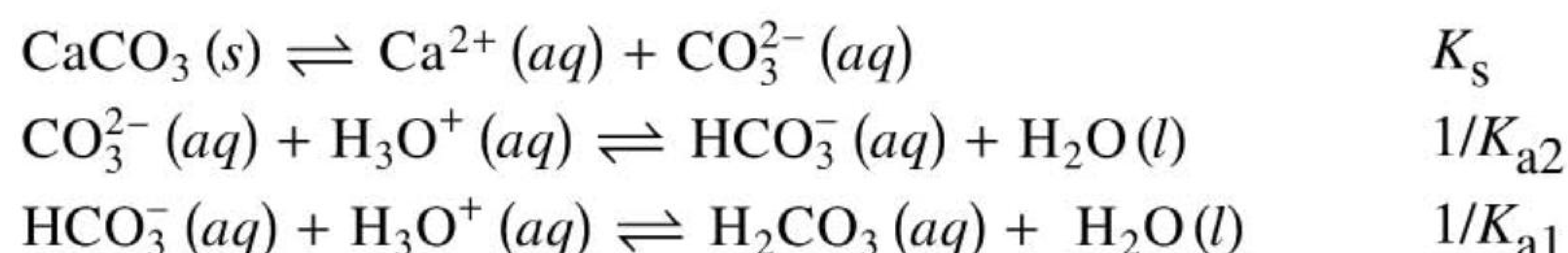
$$K_{éq} = 5{,}6 \cdot 10^{-12} \times \left(\frac{1}{1{,}0 \cdot 10^{-14}}\right)^2 = 5{,}6 \cdot 10^{16}$$

Cette valeur élevée de la constante indique que plus on ajoute d'acide, plus $Mg(OH)_2(s)$ se dissout.

Copyright © 2017 Dunod.

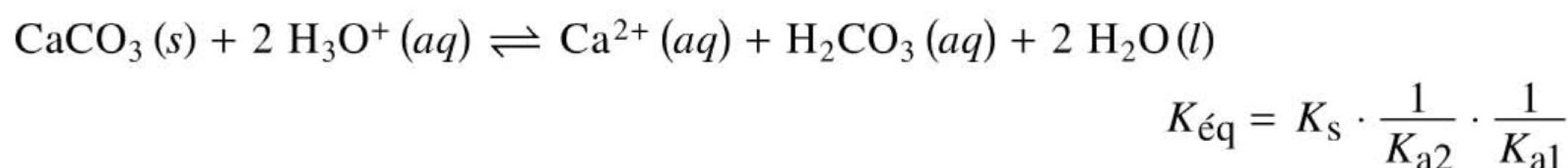
Exemple 2

Une situation analogue se présente lorsque les ions sulfure ou carbonate sont mis en présence d'un acide fort.



$$CaCO_3\,(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq) \qquad K_s$$
$$CO_3^{2-}\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-\,(aq) + H_2O\,(l) \qquad 1/K_{a2}$$
$$HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3\,(aq) + H_2O\,(l) \qquad 1/K_{a1}$$

Si on somme les trois équations :



$$CaCO_3\,(s) + 2\,H_3O^+\,(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + H_2CO_3\,(aq) + 2\,H_2O\,(l)$$
$$K_{éq} = K_s \cdot \frac{1}{K_{a2}} \cdot \frac{1}{K_{a1}}$$

Remarque :

À 25 °C, le carbonate d'hydrogène H_2CO_3 se transforme spontanément en $CO_2(g)$ et $H_2O(l)$.



$$CaCO_3\,(s) + 2\,H_3O^+\,(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + CO_2\,(g) + 3\,H_2O\,(l)$$

$$K_{éq} = \frac{K_s}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{[CO_2]_{éq} \cdot [Ca^{2+}]_{éq}}{[H_3O^+]^2_{éq}} = \frac{p_{CO_2} \cdot [Ca^{2+}]_{éq}}{[H_3O^+]^2_{éq}}$$

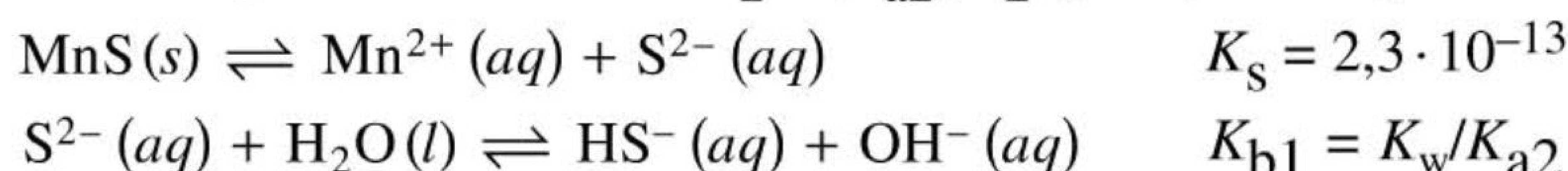
p_{CO_2} est la pression partielle du CO_2 qui barbotte dans la solution aqueuse.

Grâce aux tables 6 et 8 des tables de constantes, $K_{éq}$ peut être calculé :

$$K_{éq} = \frac{K_s}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{3,4 \cdot 10^{-9}}{4,5 \cdot 10^{-7} \times 4,7 \cdot 10^{-11}} = 1,6 \cdot 10^8$$

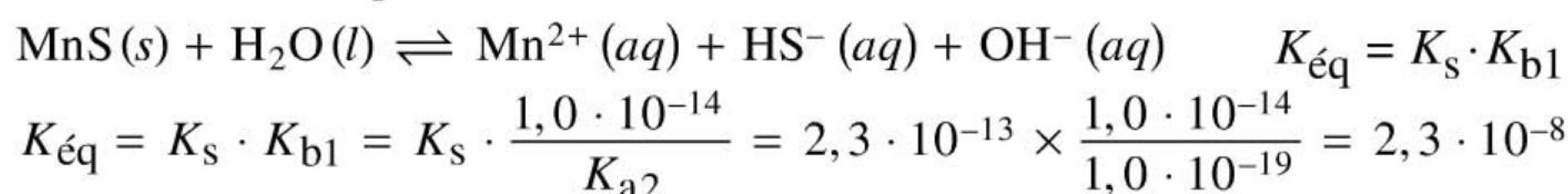
Exemple 3

Calculez la solubilité molaire du sulfure de manganèse(II) dans l'eau à 25 °C, en incluant l'effet du transfert de proton entre S^{2-} et H_2O ($K_{a2}(H_2S) = 1,0 \cdot 10^{-19}$).



$$MnS\,(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}\,(aq) + S^{2-}\,(aq) \qquad K_s = 2,3 \cdot 10^{-13}$$
$$S^{2-}\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HS^-\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_{b1} = K_w/K_{a2}$$

Si on somme les deux équations :



$$MnS\,(s) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons Mn^{2+}\,(aq) + HS^-\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_{éq} = K_s \cdot K_{b1}$$
$$K_{éq} = K_s \cdot K_{b1} = K_s \cdot \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{K_{a2}} = 2,3 \cdot 10^{-13} \times \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-19}} = 2,3 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{éq} = [Mn^{2+}]_{éq} \cdot [HS^-]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}$$

Si $s = [Mn^{2+}]_{éq} = [HS^-]_{éq} = [OH^-]_{éq}$, alors il vient :

$$K_{éq} = 2,3 \cdot 10^{-8} = s^3 \text{ et } s = 2,8 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

Remarque : Si nous avions simplement utilisé le K_s pour calculer la solubilité du sel $MnS(s)$ dans l'eau à 25 °C : $K_s = [Mn^{2+}]_{éq} \cdot [S^{2-}]_{éq}$

Si $s = [Mn^{2+}]_{éq} = [S^{2-}]_{éq} = s \cdot s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-13}} = 4,8 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$

On voit donc que la solubilité réelle du sel est environ 10 000 fois plus grande.

La formation d'ions complexes

En présence de certains groupements, appelés **ligands**, de nombreux métaux, et plus particulièrement les métaux de transition, peuvent former des composés de coordination, appelés **ions complexes** (ou plus simplement complexes).

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

Dans un complexe, l'ion ou l'atome métallique central, sous forme de cation, s'entoure d'un certain nombre de ligands, porteurs de doublets non liants, selon une géométrie précise. Les complexes sont le plus souvent très colorés et possèdent des propriétés magnétiques intéressantes.

Les propriétés des complexes et l'influence de la formation de complexes sur la solubilité d'un sel insoluble seront détaillées dans les fiches 9 et suivantes.

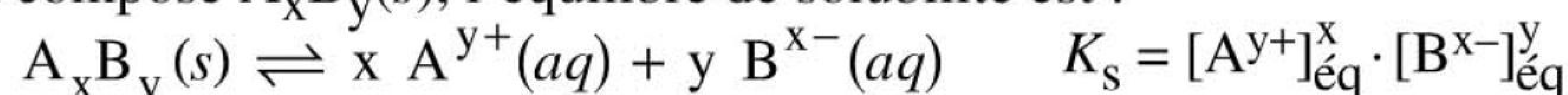
Fiche 6

Prédiction de la précipitation d'un sel faiblement soluble

La relation qui lie le **quotient réactionnel Q** à la **constante d'équilibre $K_{éq}$**[1] peut aussi s'appliquer aux équilibres de solubilité.

Rappelons que, dans les réactions de précipitation, l'expression du quotient réactionnel a exactement la même forme que le produit de solubilité.

Pour un composé $A_xB_y(s)$, l'équilibre de solubilité est :



$$A_xB_y(s) \rightleftharpoons x\ A^{y+}(aq) + y\ B^{x-}(aq) \qquad K_s = [A^{y+}]^x_{éq} \cdot [B^{x-}]^y_{éq}$$

Et le quotient réactionnel est : $Q_s = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y$

$[A^{y+}]$: concentration initiale du cation au moment du mélange ;

$[B^{x-}]$: concentration initiale de l'anion au moment du mélange.

À une température précise, les règles suivantes seront d'application :

- ***Si $Q_s < K_s$*** : la solution est **insaturée**. Aucune précipitation n'aura lieu.

La réaction doit évoluer vers la droite pour atteindre l'équilibre. Le solide se dissout de manière à introduire une plus grande quantité d'ions en solution.

- ***Si $Q_s > K_s$*** : la solution est **sursaturée**. Un précipité se forme. La réaction évoluera vers la gauche pour atteindre l'équilibre. La quantité de phase solide augmente jusqu'à ce que $Q_s = K_s$ (situation à l'équilibre).
- ***Si $Q_s = K_s$*** : la solution est **saturée**, on est à l'équilibre et aucune réaction ne se produit à l'échelle macroscopique.

Remarque

D'un point de vue pratique, même si un précipité se forme lorsque Q_s est légèrement supérieur à K_s, il faut cependant que Q_s soit considérablement plus grand (facteur 1 000) que K_s pour qu'une précipitation soit visible à l'œil nu.

Copyright © 2017 Dunod.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Exemples

Si on mélange, à 25 °C, 70,0 mL d'une solution aqueuse de nitrate de plomb(II), $Pb(NO_3)_2$, 0,050 mol · L^{-1}, avec 30,0 mL d'une solution aqueuse de fluorure de sodium, NaF, 0,020 mol · L^{-1}, formera-t-on un précipité de fluorure de plomb(II), PbF_2 ?

Pour répondre à cette question, on imagine qu'à l'instant initial du mélange, aucune réaction n'a eu le temps de se produire.

Comparons Q_s (à l'instant initial du mélange) à la constante obtenue, lorsque la réaction a atteint l'équilibre.



$$Pb(NO_3)_2\,(aq) + 2\ NaF\,(aq) \rightleftharpoons PbF_2\,(s) + 2\ NaNO_3\,(aq) \quad \textbf{[1]}$$

Un précipité de PbF_2 peut théoriquement se former.

L'équilibre de solubilité de $PbF_2(s)$ est : $PbF_2\,(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\,(aq) + 2\ F^-\,(aq)$

À l'instant initial : $Q_s = [Pb^{2+}]_{initiale} \cdot [F^-]^2_{initiale}$

À l'équilibre : $K_s = [Pb^{2+}]_{éq} \cdot [F^-]^2_{éq} = 3{,}3 \cdot 10^{-8}$

Calculons la concentration des ions $Pb^{2+}(aq)$ et des ions $F^-(aq)$ dans le mélange, à l'instant initial :

$$[Pb^{2+}]_{initiale} = \frac{n_{Pb^{2+}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{C_{Pb(NO_3)_2} \cdot V_{Pb(NO_3)_2}}{V_{\text{total de solution}}}$$

$$[Pb^{2+}]_{initiale} = \frac{0,050\ mol \cdot L^{-1} \times 70,0 \cdot 10^{-3}\ L}{(70,0 + 30,0) \cdot 10^{-3}\ L} = 0,035\ mol \cdot L^{-1}$$

$$[F^-]_{initiale} = \frac{n_{F^-}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{C_{NaF} \cdot V_{NaF}}{V_{\text{total de solution}}}$$

$$[F^-]_{initiale} = \frac{0,020\ mol \cdot L^{-1} \times 30,0 \cdot 10^{-3}\ L}{(70,0 + 30,0) \cdot 10^{-3}\ L} = 0,0060\ mol \cdot L^{-1}$$

$$Q_s = 0{,}035 \times 0{,}0060 = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$$

Comparons cette valeur de Q_s à la valeur du K_s : $1{,}3 \cdot 10^{-6} > 3{,}3 \cdot 10^{-8}$

La solution est sursaturée. L'équilibre **[1]** est déplacé vers la droite. Il y aura formation d'un précipité de $PbF_2(s)$.

Fiche 7

Précipitation sélective

La **précipitation sélective** est une séparation analytique d'ions, basée sur une différence de produits de solubilité. On peut en effet tirer avantage de différences de solubilités de divers sels pour n'en précipiter qu'un seul, dans une solution qui en contient plusieurs.

Lors d'une précipitation sélective, il faut s'assurer que :

- la précipitation de l'ion à isoler soit complète ;
- l'ion (ou les ions) restant(s) en solution ne commence(nt) pas à précipiter.

Que signifie exactement une **précipitation complète** ?

Comme on sait qu'aucun électrolyte ne possède une solubilité nulle, on ne peut précipiter 100 % des ions présents en solution. On considérera que la précipitation est complète si la quantité d'ions restant en solution est extrêmement petite et correspond à seulement 0,1 % de la concentration initiale du soluté. Nous considérerons donc une précipitation comme totale, si 99,9 % des ions présents en solution ont précipité.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

À ce stade, un exemple concret s'impose :

Exemple 1

Les ions Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+}, qui appartiennent à une même famille (celle des alcalino-terreux), forment tous des composés insolubles avec les ions carbonate.

a) Est-il possible de précipiter totalement les ions $Ca^{2+}(aq)$ sous forme de carbonate de calcium, sans précipiter les ions $Mg^{2+}(aq)$, dans une solution 0,080 mol · L^{-1} en ions $Ca^{2+}(aq)$ et 0,060 mol · L^{-1} en ions $Mg^{2+}(aq)$ à 25 °C ?

Les produits de solubilité respectifs sont :

K_S ($CaCO_3$) = 3,4 · 10^{-9} et K_S ($MgCO_3$) = 6,8 · 10^{-6} (voir table 8 des tables de constantes)

L'équilibre de solubilité de $CaCO_3(s)$ est : $CaCO_3\,(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq)$

Le produit de solubilité, associé à cet équilibre, est : $K_S = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [CO_3^{2-}]_{éq}$

Pour que la précipitation soit totale, il faut que la concentration en $Ca^{2+}(aq)$ restant en solution n'excède pas 0,1 % de la concentration initiale soit :

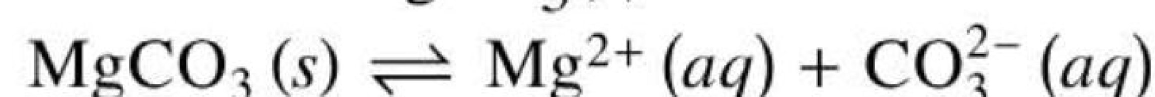
$$[Ca^{2+}]_{restante} = 0{,}001 \times 0{,}080 = 8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } [CO_3^{2-}]_{restante} = \frac{K_S}{[Ca^{2+}]_{restante}} = \frac{3{,}4 \cdot 10^{-9}}{8{,}0 \cdot 10^{-5}} = 4{,}2 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il faut donc maintenir la concentration en $CO_3^{2-}(aq)$ à 4,2 · 10^{-5} mol · L^{-1} pour précipiter 99,9 % de $CaCO_3(s)$.

Cette concentration est insuffisante pour faire précipiter $MgCO_3(s)$.

En effet, l'équilibre de solubilité de $MgCO_3(s)$ est :



$$MgCO_3\,(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq)$$

et le calcul du quotient réactionnel Q_S :

$$Q_S = [Mg^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 0{,}060 \times 4{,}2 \cdot 10^{-5} = 2{,}52 \cdot 10^{-6}$$

Si on compare Q_S au K_S du $MgCO_3(s)$: $2{,}52 \cdot 10^{-6} < 6{,}8 \cdot 10^{-6}$

Comme $Q_S < K_S$, la solution est insaturée. Il n'y aura pas précipitation du $MgCO_3(s)$. Il sera donc possible de séparer les deux ions, l'un sous forme de précipité et l'autre sous forme dissoute en solution.

b) Quelle est la limite de concentration en ions carbonate à ne pas dépasser si on veut éviter la précipitation de $MgCO_3(s)$?

Il n'y aura pas de précipitation du $MgCO_3(s)$ pour autant que Q_S soit inférieur ou égal à K_S.

$$[CO_3^{2-}]_{éq} = \frac{K_S}{[Mg^{2+}]_{éq}} = \frac{6{,}8 \cdot 10^{-6}}{0{,}060} = 1{,}13 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Aussi longtemps que la concentration en $CO_3^{2-}(aq)$ n'excède pas 1,13 · 10^{-4} mol · L^{-1}, la précipitation de $MgCO_3(s)$ n'aura pas lieu.

Ce calcul permet de comprendre que la séparation des ions $Ca^{2+}(aq)$ et $Mg^{2+}(aq)$ ne pourra avoir lieu que si la concentration en ions $CO_3^{2-}(aq)$ est parfaitement contrôlée.

Si $[CO_3^{2-}]_{éq}$ est maintenue à 1,13 · 10^{-4} mol · L^{-1}, la quantité d'ions $Ca^{2+}(aq)$ restant en solution à l'équilibre sera de :

$$[Ca^{2+}]_{éq} = \frac{K_S}{[CO_3^{2-}]_{éq}} = \frac{3{,}4 \cdot 10^{-9}}{1{,}13 \cdot 10^{-4}} = 3{,}0 \cdot 10^{-5}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La fraction de $Ca^{2+}(aq)$ qui reste en solution est égale à :

$$\%\ Ca^{2+}\,(aq) = \frac{3{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{8{,}0 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0{,}0375\ \%\ (\text{donc} < 0{,}1\ \%)$$

Copyright © 2017 Dunod.

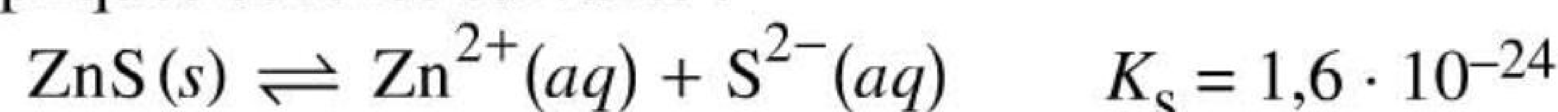
Précipitation sélective dépendant du pH

En solution, de nombreux cations dissous peuvent être séparés par simple modification du pH de celle-ci.

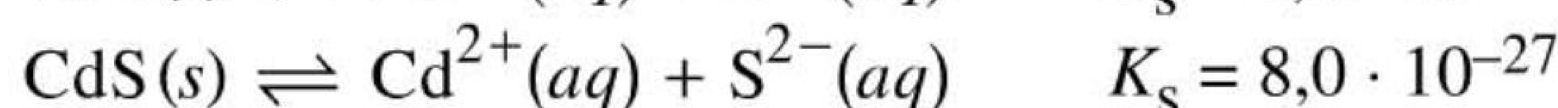
Exemple 1

Est-il possible de précipiter totalement les ions $Zn^{2+}(aq)$ sous forme de sulfure de zinc sans précipiter les ions $Cd^{2+}(aq)$, dans une solution 0,001 mol · L^{-1} en ions $Zn^{2+}(aq)$ et 0,001 mol · L^{-1} en ions $Cd^{2+}(aq)$ à 25 °C ?

Les équilibres impliqués sont les suivants :



$$ZnS(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \qquad K_s = 1,6 \cdot 10^{-24}$$



$$CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \qquad K_s = 8,0 \cdot 10^{-27}$$

Calculons la concentration en ions $S^{2-}(aq)$ nécessaire pour faire précipiter les deux sels.

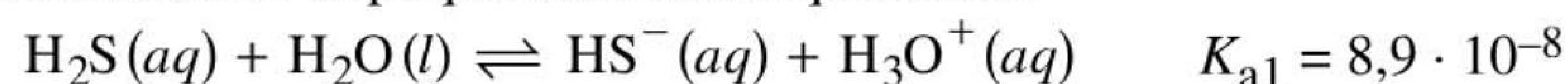
Pour observer un précipité de ZnS(s), il faut que $Q_s = K_s \rightarrow Q_s = [Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-24}$ $\rightarrow 1,6 \cdot 10^{-24} = 0,001\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times [S^{2-}] \rightarrow [S^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-21}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour observer un précipité de CdS(s), il faut que $Q_s = K_s \rightarrow Q_s = [Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 8,0 \cdot 10^{-27}$ $\rightarrow 8,0 \cdot 10^{-27} = 0,001\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times [S^{2-}] \rightarrow [S^{2-}] = 8,0 \cdot 10^{-24}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

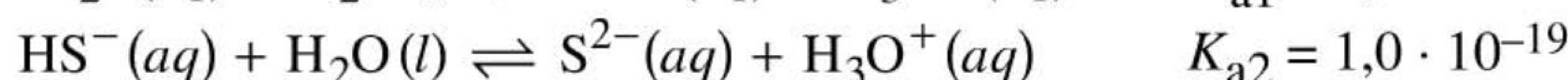
Une concentration en ions sulfure comprise entre $8,0 \cdot 10^{-24}$ mol · L^{-1} et $1,6 \cdot 10^{-21}$ mol · L^{-1} permettra de précipiter CdS(s), mais pas ZnS(s).

Un problème pratique se pose néanmoins : comment faire pour obtenir des concentrations aussi faibles en ions sulfure ?

La concentration d'une solution aqueuse saturée en $H_2S(g)$ à 25 °C est de 0,10 mol · L^{-1}. H_2S est un acide faible impliqué dans deux équilibres :

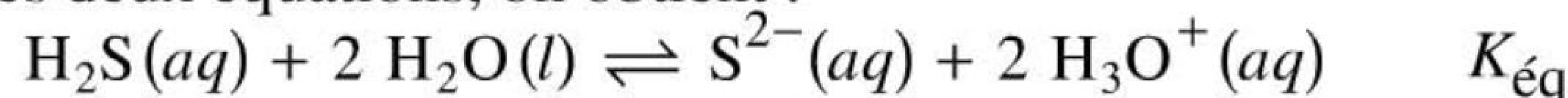


$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a1} = 8,9 \cdot 10^{-8}$$



$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a2} = 1,0 \cdot 10^{-19}$$

Si on somme ces deux équations, on obtient :



$$H_2S(aq) + 2\ H_2O(l) \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + 2\ H_3O^+(aq) \qquad K_{éq}$$

$$K_{éq} = K_{a1} \cdot K_{a2} = 8,9 \cdot 10^{-8} \times 1,0 \cdot 10^{-19} = 8,9 \cdot 10^{-27}$$

$$K_{éq} = \frac{[S^{2-}]_{éq} \cdot [H_3O^+]^2_{éq}}{[H_2S]_{éq}} \rightarrow [H_3O^+]^2_{éq} = \frac{K_{éq} \cdot [H_2S]_{éq}}{[S^{2-}]_{éq}}$$

Comme la concentration en ions sulfure doit être comprise entre $8,0 \cdot 10^{-24}$ mol · L^{-1} et $1,6 \cdot 10^{-21}$ mol · L^{-1}, pour précipiter CdS(s) mais pas ZnS(s), la concentration en H_3O^+ doit être comprise entre :

$$[H_3O^+]^2_{éq} = \frac{K_{éq} \cdot [H_2S]_{éq}}{[S^{2-}]_{éq}} = \frac{8,9 \cdot 10^{-27} \times 0,10}{1,6 \cdot 10^{-21}} = 5,6 \cdot 10^{-7}$$

$$\rightarrow [H_3O^+]_{éq} = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-7}} = 7,5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et} \quad [H_3O^+]^2_{éq} = \frac{K_{éq} \cdot [H_2S]_{éq}}{[S^{2-}]_{éq}} = \frac{8,9 \cdot 10^{-27} \times 0,10}{8,0 \cdot 10^{-24}} = 1,1 \cdot 10^{-4}$$

$$\rightarrow [H_3O^+]_{éq} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-4}} = 1,0 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si on ajoute un acide fort comme HCl, de manière à maintenir une concentration en $H_3O^+(aq)$ comprise entre $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1} et $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}, on évitera la précipitation du ZnS(s) mais pas celle du CdS(s).

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Complexes de coordination

De nombreux **complexes de coordination** ont une importance commerciale reconnue dans des domaines aussi variés que, par exemple, le traitement de certains cancers (complexes à base de platine), le développement des films photographiques et le domaine des adoucisseurs d'eau. Ils jouent un rôle déterminant dans l'organisme humain (hémoglobine) et dans le monde végétal (chlorophylle).

De nombreux métaux, et plus particulièrement les **métaux de transition**, peuvent former des composés de coordination, appelés **ions complexes** ou plus simplement **complexes**.

Dans un complexe, l'atome ou l'ion métallique central sous forme de cation s'entoure, selon une géométrie précise, d'un certain nombre de groupements, appelés **ligands**, porteurs de doublets non liants (*base de Lewis*). Le cation central, disposant d'orbitales vides, jouera le rôle d'*acide de Lewis*. Les complexes de coordination sont le plus souvent très colorés et possèdent des propriétés magnétiques intéressantes.

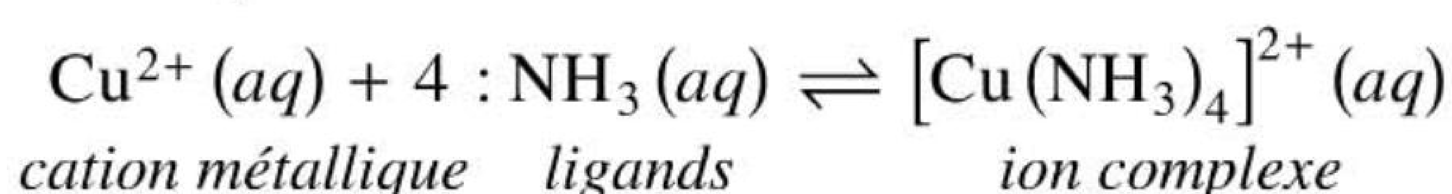
Ligands

Les ligands sont des atomes ou groupes d'atomes possédant au moins un doublet d'électrons disponibles, qui se lient à un cation métallique central. Les ligands sont donc *des bases de Lewis*.

Il s'agit d'anions, comme Cl^-, CN^-, I^-, $C_2O_4^{2-}$, NO_2^-, SCN^-, ou de molécules neutres, comme NH_3, O_2, CO, H_2O ou l'éthylène diamine (en, $H_2NCH_2CH_2NH_2$).

Exemples

Les ions $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[AgCl_2]^-$ ou $(Co(NO_2)_6]^{3-}$ sont trois exemples de complexes de coordination. La particularité des groupements NH_3, Cl^- ou NO_2^- est la possession de doublets non liants qui peuvent être mis à la disposition des orbitales vides du cation métallique central. Les liaisons qui se forment sont de nature covalente coordinative :



$$Cu^{2+}(aq) + 4 :NH_3(aq) \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}(aq)$$

cation métallique *ligands* *ion complexe*

L'ion complexe obtenu, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$, est de couleur bleue.

Les ligands, qui ne se lient que par un seul doublet d'électrons non liants, sont dits « **monodentés** ».

Remarque : un ligand est dit « monodenté » ou « monodentate ».

Exemples : Cl^-, I^-, NO_2^-, etc.

Ceux, qui se lient par deux paires d'électrons non liants, sont des ligands « **bidentés** ».

Exemple : $H_2\overline{N}CH_2CH_2\overline{N}H_2$

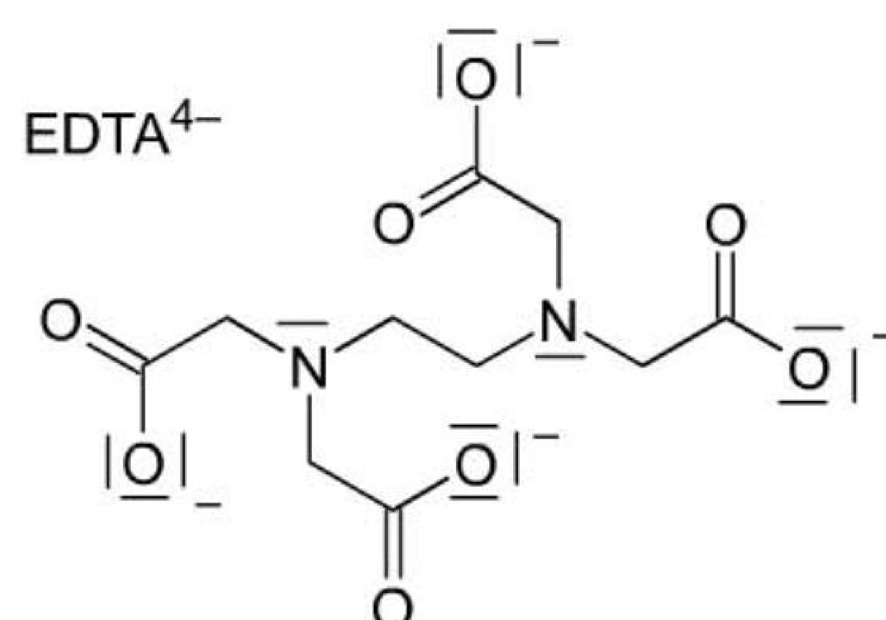
Les ligands, qui se lient par plus de deux paires d'électrons non liants, sont des ligands « **polydentés** ».

Exemple : $EDTA^{4-}$ (**E**thylène **D**iamine **T**étra-**A**cétate) est un ligand hexadentate.

Copyright © 2017 Dunod.

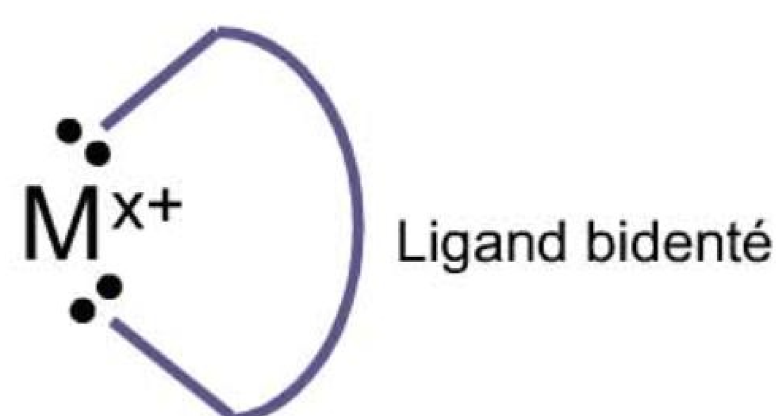
Exemples (suite)

Sa structure est la suivante :



Il utilise 6 doublets non liants pour emprisonner le cation central. Il est particulièrement efficace dans le piégeage des cations Ca^{2+} et Mg^{2+}.

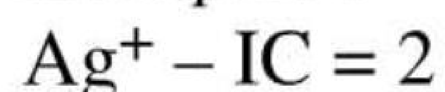
Les ligands polydentés sont aussi appelés « **chélates** » (du grec *chelos* : pince) pour la façon dont ils peuvent « pincer » le cation central.

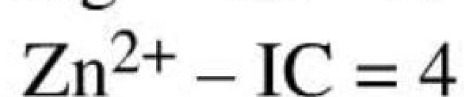


Nombre de coordination ou indice de coordination (IC)

Le nombre de ligands, disposés autour du cation métallique central, est appelé **nombre de coordination**. Ce nombre est en général caractéristique de l'ion. On peut observer des nombres de coordination allant de 2 à 12.

Exemples :


Ag^{+} – IC = 2

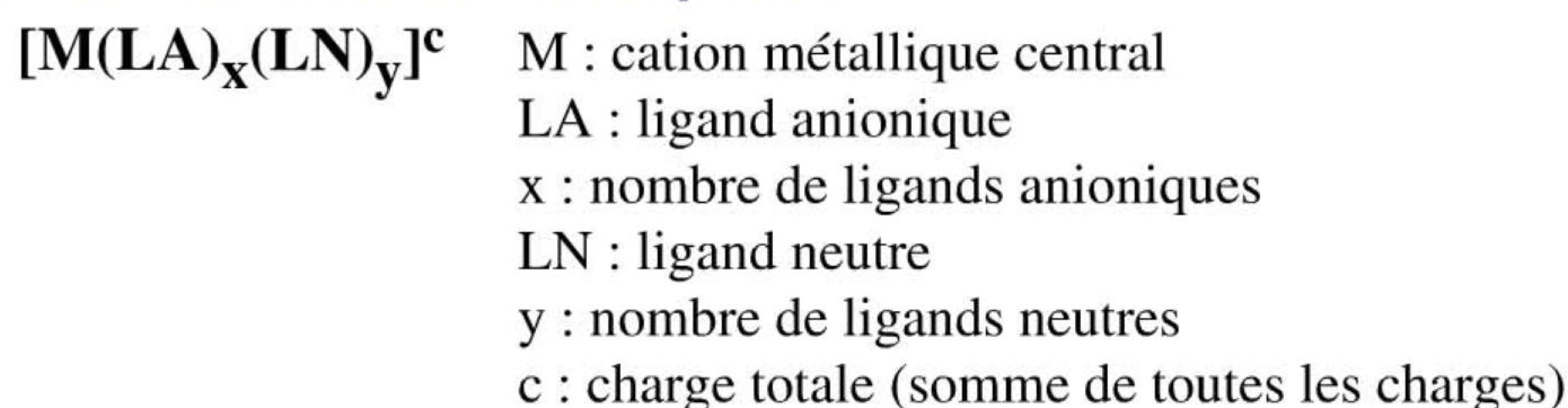

Zn^{2+} – IC = 4


Cr^{3+} – IC = 6

Dans les complexes de l'uranium et du thorium – IC = 12

La plupart des atomes ne possèdent qu'un seul nombre de coordination. Celui-ci dépend de la taille des ligands et de la taille du cation métallique.

Écriture d'un ion complexe



$[M(LA)_x(LN)_y]^c$

M : cation métallique central
LA : ligand anionique
x : nombre de ligands anioniques
LN : ligand neutre
y : nombre de ligands neutres
c : charge totale (somme de toutes les charges)

L'indice de coordination est IC = x + y

La structure du complexe est placée *entre crochets*.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Nomenclature

- *Pour les ligands anioniques*, la terminaison « e » du groupement est remplacée par « o ».
  CO_3^{2-} : carbonate → carbonato-
  CN^- : cyanure → cyano-
  SO_4^{2-} : sulfate → sulfato-
  $C_2O_4^{2-}$: oxalate → oxalato-
  OH^- : hydroxyde → hydroxo-
  SCN^- : thiocyanate → thiocyanato-
- *Pour les ligands neutres*, on garde le nom de la molécule à l'exception de :
  H_2O : aqua-
  NH_3 : a**mm**ine-
  NO : nitrosyl-
  CO : carbonyl-
- Le nombre de ligands est indiqué par un préfixe grec 1 = mono (souvent omis), 2 = di, 3 = tri, 4 = tétra, 5 = penta, 6 = hexa, etc.
- Le métal prend la terminaison « ate » *si l'ion complexe est anionique*.
  Exemples : Co → cobaltate ; Fe → ferrate ; Pb → plombate.
  Remarques : Cu → cuprate ; Sn → stannate.
  Si l'ion complexe est neutre ou cationique, le nom reste le nom du métal.
- La valence du métal doit, le cas échéant, être précisée. Elle est placée en chiffres romains, entre parenthèses, après le nom.

Remarque

Les ligands comme l'ion nitrite ou thiocyanate peuvent présenter plusieurs sites de chélation. Il est donc nécessaire de spécifier l'atome chélatant.

Exemple : $[Cd(SCN)_4]^{2+}$: ion tétrathyocyanato-*S*-cadmium

Exemple 1

$[Fe(CN)_5CO]^{3-}$ ion pentacyanocarbonylferrate(II)

$Na_3[Fe(CN)_5CO]$ pentacyanocarbonylferrate(II) de sodium

La charge 3– est la charge totale de l'ion complexe :
5 charges négatives pour les groupements cyano- (–5)
pas de charge pour le groupement CO (0)

$x + (-5) + 0 = -3 \rightarrow x = +2$ (charge du cation central)

→ Le fer est bien du fer(II).

Exemple 2

$[CoBr_2(H_2O)_4]^+$ ion dibromotétraaquacobalt(III)

$[CoBr_2(H_2O)_4]NO_3$ nitrate de dibromotétraaquacobalt(III)

La charge du cation central est : $x + (-2) + 0 = +1 \rightarrow x = +3$

→ Le cobalt est bien du cobalt(III).

Copyright © 2017 Dunod.

Exemple 3

$[CrCl_4(en)]^-$ ion tétrachloroéthylènediaminechromate(III)

$Na[CrCl_4(en)]$ tétrachloroéthylènediaminechromate(III) de sodium

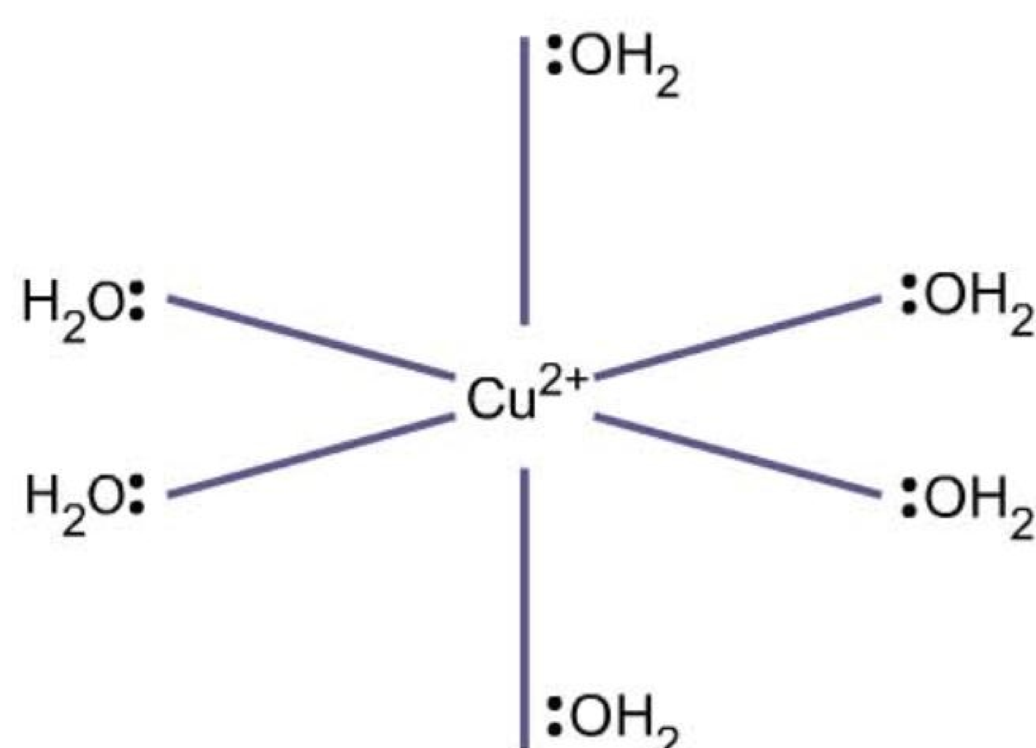
La charge du cation central est : $x + (-4) + 0 = -1 \rightarrow x = +3$

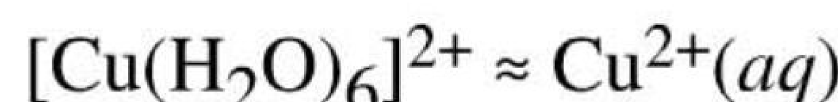
→ Le chrome est donc du chrome(III).

Fiche 10

Formation des complexes de coordination

Dans le sulfate de cuivre hexahydraté, $CuSO_4 \cdot 6\ H_2O$, les molécules d'eau sont, en fait, les ligands du cation central $Cu^{2+}(aq)$, disposés selon une géométrie octaédrique. L'ion sulfate étant le contre-ion de l'ion complexe. C'est le cas de la plupart des sels hydratés.



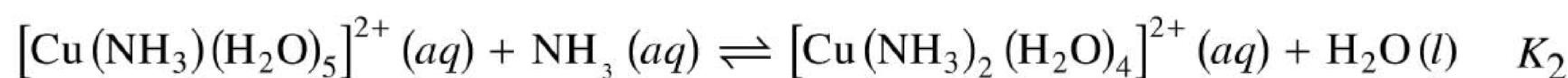


$$[Cu(H_2O)_6]^{2+} \approx Cu^{2+}(aq)$$

Si on introduit ce complexe dans une solution aqueuse d'ammoniac (NH_3), les ligands H_2O vont être progressivement substitués par les ligands NH_3, selon la séquence suivante :



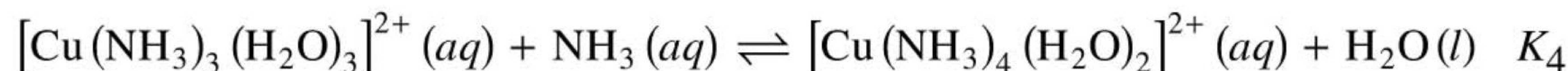
$$\left[Cu(H_2O)_6\right]^{2+}(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)(H_2O)_5\right]^{2+}(aq) + H_2O(l) \qquad K_1$$



$$\left[Cu(NH_3)(H_2O)_5\right]^{2+}(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4\right]^{2+}(aq) + H_2O(l) \qquad K_2$$



$$\left[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4\right]^{2+}(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3\right]^{2+}(aq) + H_2O(l) \qquad K_3$$



$$\left[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3\right]^{2+}(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{2+}(aq) + H_2O(l) \qquad K_4$$

Remarque

De même que $[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq)$ est souvent remplacé par $Cu^{2+}(aq)$, $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}(aq)$ s'écrira plutôt $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$.

Si on somme ces 4 équations, on peut alors écrire (en écriture « simplifiée ») :



$$Cu^{2+}(aq) + 4\ NH_3(aq) \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}(aq) \qquad K_f$$

$$\text{Avec } K_f = \frac{\left[\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}\right]_{éq}}{[Cu^{2+}]_{éq} \cdot [NH_3]^4_{éq}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

K_f est appelée **constante de formation du complexe**.

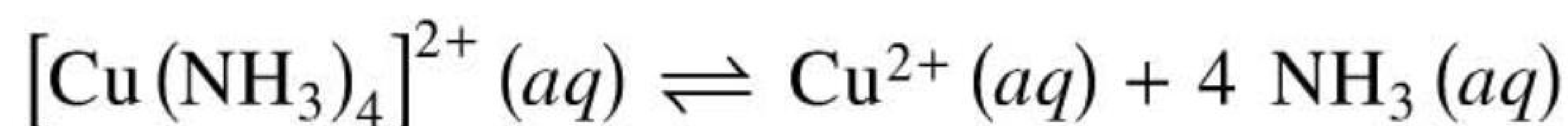
Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Des valeurs de K_f de différents complexes peuvent être trouvées dans la table 9 des tables de constantes à 25 °C.

Remarque

Tout comme pour les précipités, les valeurs de K_f répertoriées dans les tables de constantes sont souvent différentes d'une source à l'autre.

La formation d'un ion complexe est réversible.
L'inverse de la formation du complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ est sa dissociation :



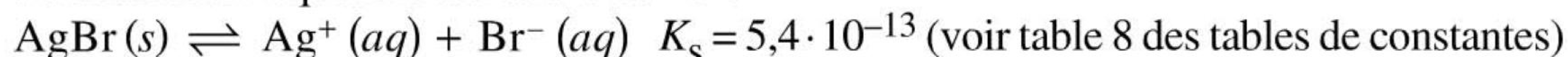
$$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 4\ NH_3(aq)$$

caractérisée par une constante de dissociation du complexe $K_d = \dfrac{1}{K_f}$

Fiche 11

Influence de la formation de complexes de coordination sur la solubilité d'un sel faiblement soluble

Considérons l'équilibre suivant à 25 °C :



$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$ $K_s = 5{,}4 \cdot 10^{-13}$ (voir table 8 des tables de constantes)

Il est possible de déplacer cet équilibre vers la droite (donc de solubiliser AgBr), si on considère la formation d'ions complexes avec l'argent.

L'argent peut, en effet, former un complexe avec des ligands neutres comme l'ammoniac ou avec des ligands ioniques, comme $CN^-(aq)$ ou $S_2O_3^{2-}(aq)$ (voir table 9 des tables de constantes) :



$$Ag^+(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons \left[Ag(S_2O_3)_2\right]^{3-}(aq) \qquad K_f = 2{,}9 \cdot 10^{13}$$

K_f est la constante d'équilibre, qui définit la formation de l'ion complexe. Elle prend la forme générale d'une constante d'équilibre :

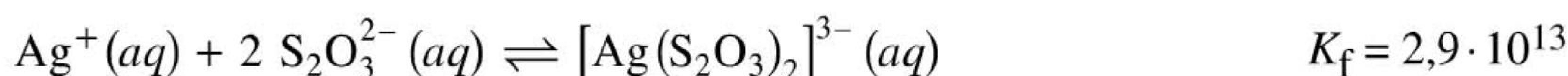
$$K_f = \frac{\left[\left[Ag(S_2O_3)_2\right]^{3-}\right]_{éq}}{[S_2O_3^{2-}]^2_{éq} \cdot [Ag^+]_{éq}}$$

Comme cette constante est très grande, cela signifie que, dès qu'ils sont mis en présence d'ions $S_2O_3^{2-}$, les ions Ag^+ sont immédiatement complexés par l'ion thiosulfate pour former un complexe très stable.

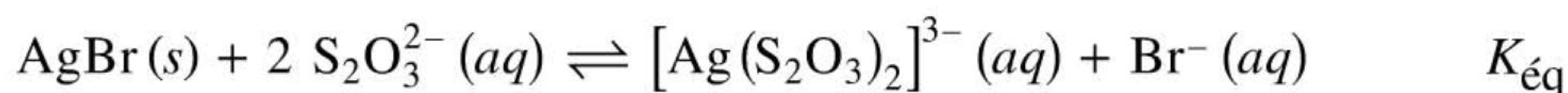
Si on somme les deux équations :



$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq) \qquad K_s = 5{,}4 \cdot 10^{-13}$$



$$Ag^+(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons \left[Ag(S_2O_3)_2\right]^{3-}(aq) \qquad K_f = 2{,}9 \cdot 10^{13}$$



$$AgBr(s) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons \left[Ag(S_2O_3)_2\right]^{3-}(aq) + Br^-(aq) \qquad K_{éq}$$

Avec $K_{éq} = K_s \cdot K_f = 5{,}4 \cdot 10^{-13} \times 2{,}9 \cdot 10^{13} = 15{,}7$

Copyright © 2017 Dunod.

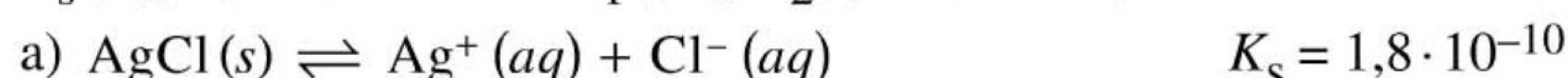
La solubilité du bromure d'argent est augmentée d'un facteur ~ $3 \cdot 10^{13}$ par rapport à celle d'AgBr dans l'eau pure.

Remarque

Ce sont ces réactions qui sont utilisées lors du développement de films photos en noir et blanc.

Exemple

Calculez, à 25 °C, la solubilité du chlorure d'argent :
a) dans l'eau pure ;
b) dans une solution aqueuse de KCl 1,00 $mol \cdot L^{-1}$ (effet d'ions communs) ;
c) en envisageant la formation d'un ion complexe $[AgCl_2]^-(aq)$.
$K_s(AgCl) = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$ et $K_f([AgCl_2]^-) = 1{,}8 \cdot 10^5$ (voir tables 8 et 9 des tables de constantes)


a) $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ $\qquad K_s = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$

$$K_s = [Ag^+]_{éq} \cdot [Cl^-]_{éq} = s \cdot s$$

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-10}} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}\,mol \cdot L^{-1}$$

b) Établissons un tableau d'avancement. Selon l'équilibre de solubilité du chlorure d'argent : il se libère s mol d'ions Ag^+ et s mol d'ions Cl^-.

	$C_{AgCl(s)}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$C_{Ag^+(aq)}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$C_{Cl^-(aq)}$ ($mol \cdot L^{-1}$)
Départ	Solide	0	1,00
Changement	Solide	$+ s$	$+ s$
À l'équilibre	Solide	s	$1{,}00 + s$

$$\rightarrow K_s = [Ag^+]_{éq} \cdot [Cl^-]_{éq} = s \cdot (1{,}00 + s) = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$$

En postulant que $s < 5\ \%$ de 1,0 $mol \cdot L^{-1}$, cette expression se simplifie. Il vient :

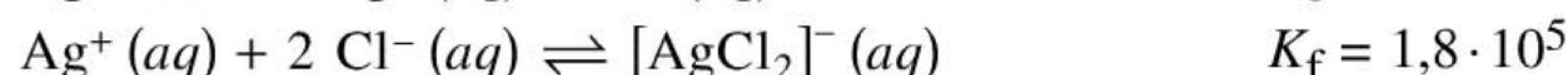
$$K_s = s \cdot (1{,}00) = 1{,}8 \cdot 10^{-10} \rightarrow s = 1{,}8 \cdot 10^{-10}\ mol \cdot L^{-1}$$

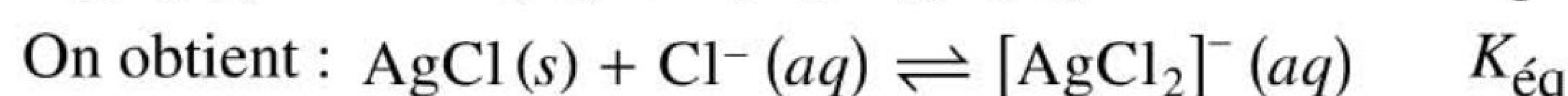
La solubilité du chlorure d'argent est fortement diminuée par rapport à celle dans l'eau pure, ce qui valide l'approximation faite ci-dessus.

c) Si on tient compte cette fois de la possibilité pour l'ion Ag^+ de complexer des ions chlorure selon la réaction : $Ag^+(aq) + 2\ Cl^-(aq) \rightleftharpoons [AgCl_2]^-(aq)$

En sommant les deux équilibres :


$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ $\qquad K_s = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$


$Ag^+(aq) + 2\ Cl^-(aq) \rightleftharpoons [AgCl_2]^-(aq)$ $\qquad K_f = 1{,}8 \cdot 10^5$


On obtient : $AgCl(s) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons [AgCl_2]^-(aq)$ $\qquad K_{éq}$

$K_{éq} = K_s \cdot K_f = 1{,}8 \cdot 10^{-10} \times 1{,}8 \cdot 10^5 = 3{,}2 \cdot 10^{-5}$

$$K_{éq} = \frac{\left[[AgCl_2]^-\right]_{éq}}{[Cl^-]_{éq}}$$

Si s est la solubilité d'$AgCl(s)$ dans la solution de $KCl(aq)$, alors à l'équilibre :
$[[AgCl_2]^-]_{éq} = s$ et $[Cl^-]_{éq} = 1{,}00 - s$

	$C_{AgCl(s)}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$C_{Ag^+(aq)}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$C_{Cl^-(aq)}$ ($mol \cdot L^{-1}$)
Départ	Solide	1,00	0
Changement	Solide	$- s$	$+ s$
À l'équilibre	Solide	$1{,}00 - s$	s

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exemple (suite)

En substituant ces valeurs dans l'expression de la constante d'équilibre, il vient :

$$K_{éq} = \frac{\left[[AgCl_2]^-\right]_{éq}}{[Cl^-]_{éq}} = \frac{s}{1,00 - s} = 3,2 \cdot 10^{-5} \quad \rightarrow \quad s = 3,2 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$

AgCl(s) se dissout dans KCl(aq) 1,00 $mol \cdot L^{-1}$ et produit $3,2 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$ d'ion complexe $[AgCl_2]^-(aq)$.

Dans l'eau pure, s (AgCl) = $1,34 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$; dans une solution aqueuse de KCl 1,00 $mol \cdot L^{-1}$, s (AgCl) = $1,8 \cdot 10^{-10}$ $mol \cdot L^{-1}$; en envisageant la formation d'un complexe $[AgCl_2]^-$, s (AgCl) = $3,2 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$.

On voit donc qu'AgCl(s) possède à peu près la même solubilité dans l'eau pure que dans une solution aqueuse de KCl 1,00 $mol \cdot L^{-1}$, à condition d'envisager la formation de l'ion dichloroargentate. Cette solubilité est 10^5 fois plus faible par l'effet d'ions communs dans une solution aqueuse de KCl 1,00 $mol \cdot L^{-1}$.

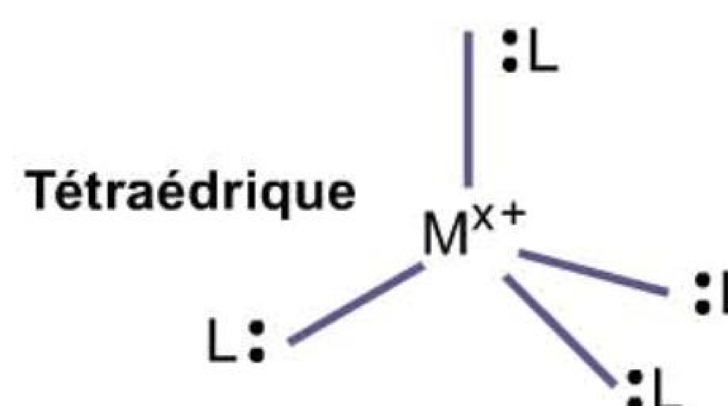
Fiche 12

Géométrie des complexes

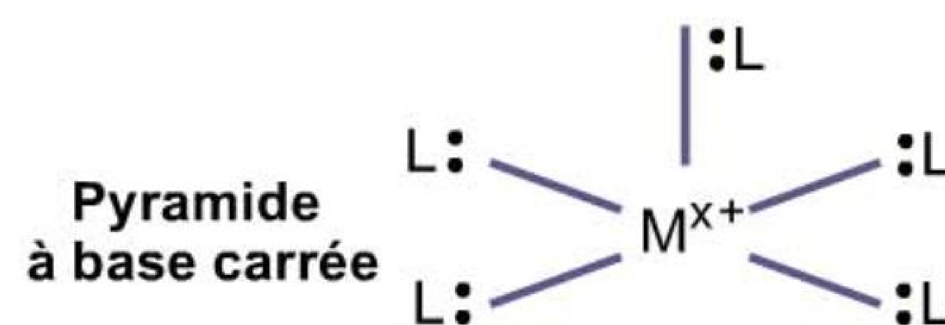
La géométrie des complexes de métaux de transition M^{x+} (ou complexes de coordination) est en accord avec les théories développées pour les représentations 3D des molécules[1].

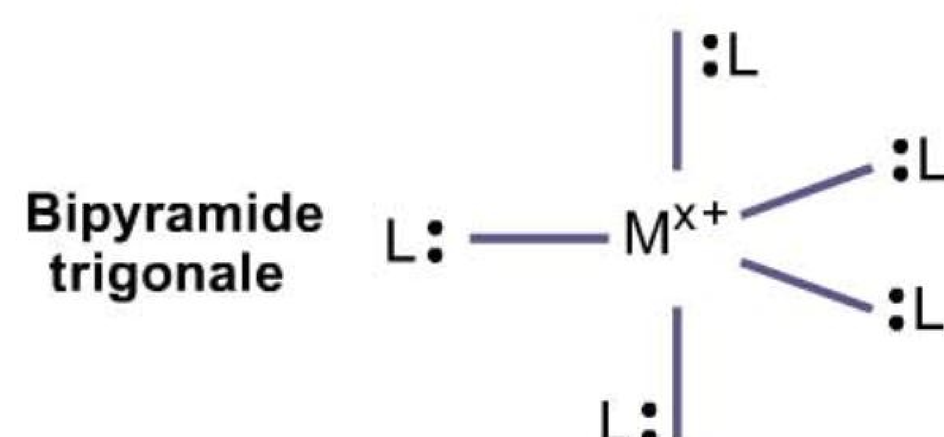
Ainsi, les complexes de nombre de coordination :
– 2 sont linéaires ;
– 4 sont tétraédriques ou carrés plans ;
– 5 sont des bipyramides trigonales ou des pyramides à base carrée ;
– 6 sont octaédriques.

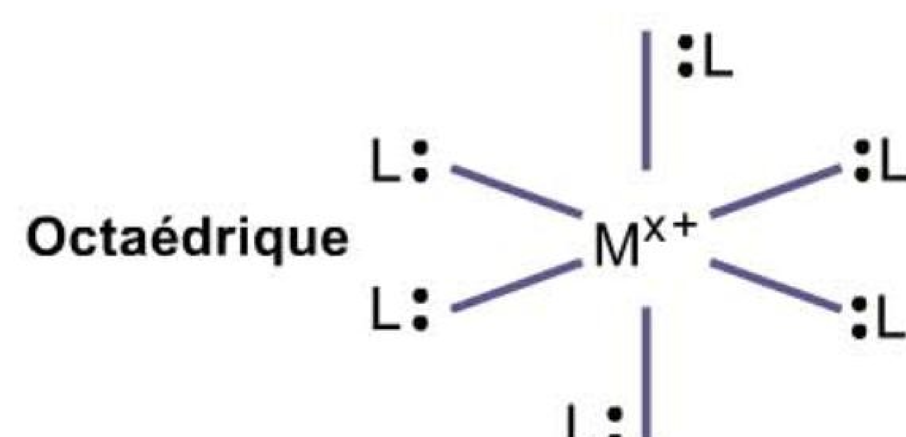












1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.

Les structures carrées planes et octaédriques peuvent exister sous forme d'isomères géométriques (**stéréoisomères**) ***cis - trans***. Certaines catégories de complexes octaédriques peuvent également présenter des isomères optiques (**énantiomères**).

Remarque

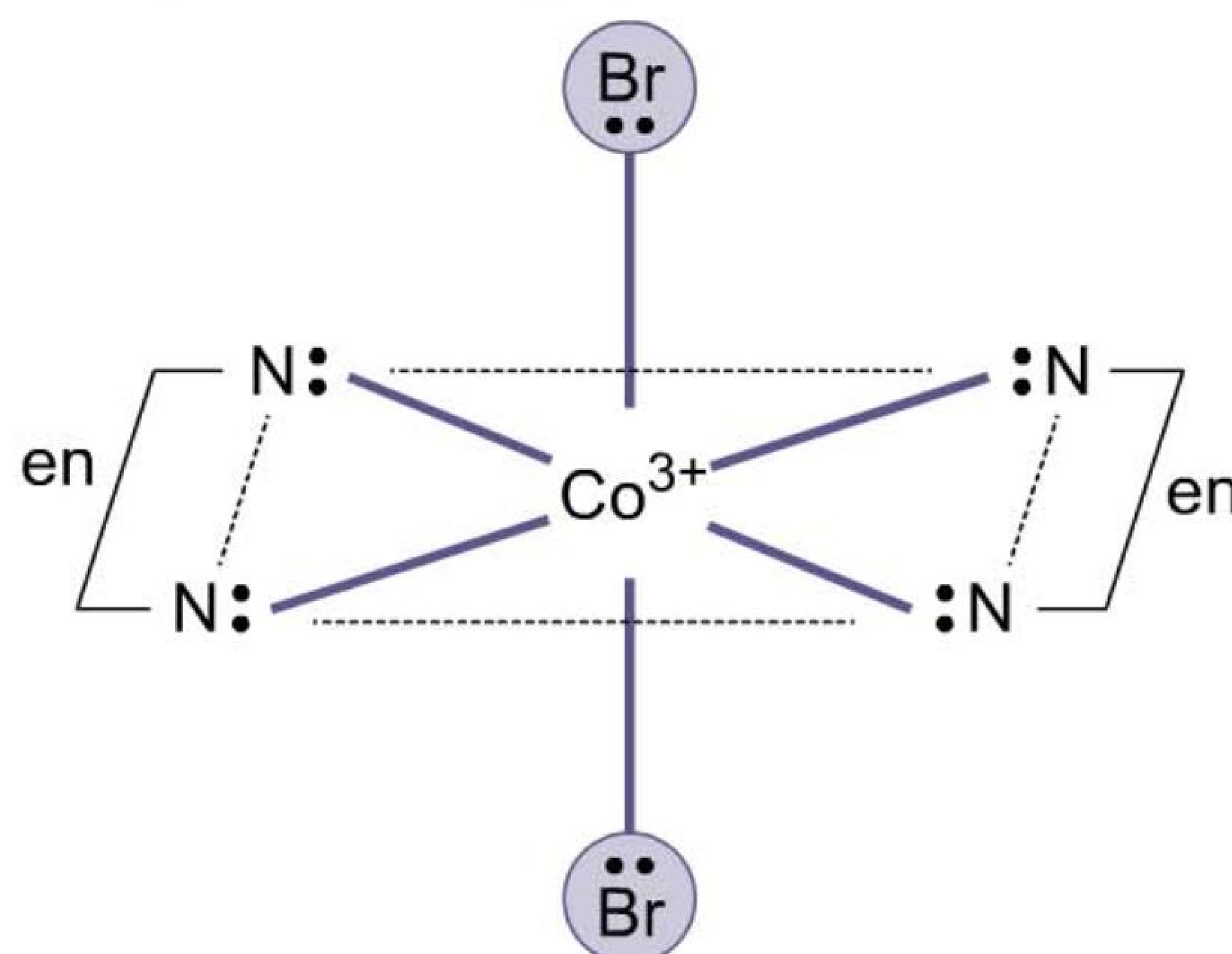
Les isomères géométriques (ou stéréoisomères) *cis-trans* sont deux molécules qui possèdent la même formule brute mais des dispositions spatiales différentes. Les isomères optiques (ou énantiomères) sont deux molécules qui sont l'image l'une de l'autre dans un miroir sans être superposables.

Une molécule possédant deux énantiomères est dite chirale.

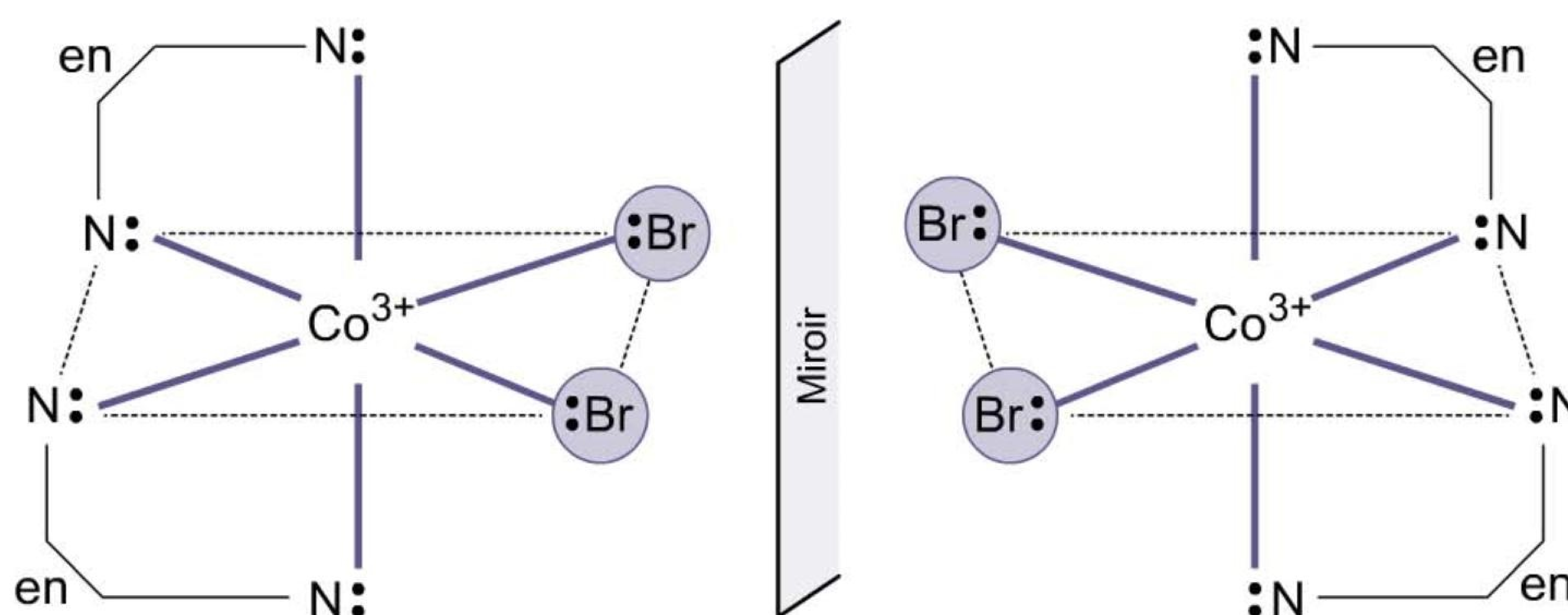
Exemple

Combien d'isomères optiques et géométriques trouve-t-on dans l'ion complexe $[Co(en)_2Br_2]^+$?

Dans cette structure octaédrique, il y a au total trois isomères : deux isomères géométriques *cis - trans* ; par ailleurs, l'isomère *cis* existe sous forme d'énantiomères optiquement actifs, image miroir l'un de l'autre, mais non superposables.



Stéréoisomère de la forme *trans*



Énantiomères de la forme *cis*

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.

Diamagnétisme et paramagnétisme des complexes

Le **magnétisme** d'une substance est lié à la présence des électrons et de leur spin.

Si tous les électrons d'une molécule ou d'un ion sont appariés, la substance est **diamagnétique** et faiblement repoussée dans un champ magnétique. Comme les liaisons covalentes partagent une paire électronique, la plupart des composés sont diamagnétiques.

Un composé qui possède un ou plusieurs électrons célibataires est **paramagnétique**. Ces composés sont attirés par un champ magnétique, mais perdent leur magnétisme si le champ est éliminé.

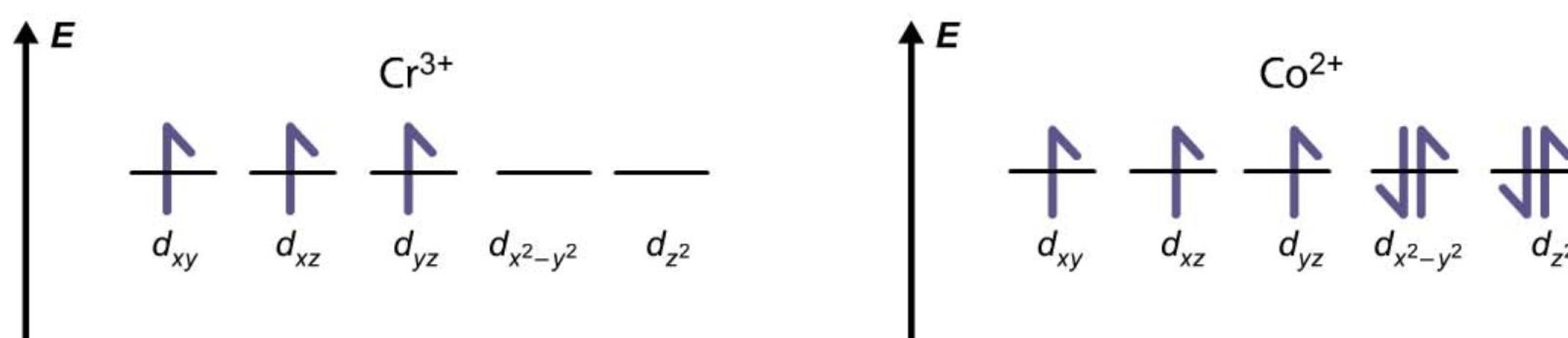
Remarque

Un composé est ferromagnétique, s'il est attiré par un champ magnétique et garde son magnétisme lorsque le champ est éliminé.

La plupart des ions des métaux de transition, impliqués dans des complexes, sont paramagnétiques. Les orbitales 3*d* des métaux de transition de la 4e période possèdent un ou plusieurs électrons célibataires :

d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Ti^{3+}	Ti^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
1 e⁻	2 e⁻	3 e⁻	4 e⁻	5 e⁻	4 e⁻	3 e⁻	2 e⁻	1 e⁻	0 e⁻

Exemples :



Les deux cations possèdent chacun trois électrons célibataires dans leurs orbitales *d*.

À l'exception de Zn^{2+}, tous les cations ci-dessus sont paramagnétiques. Leur moment magnétique s'exprime par le nombre effectif de **magnétons de Bohr** :

$$\mu_{\text{Bohr}} = 2\sqrt{s \cdot (s+1)}$$

μ_{Bohr} est appelé magnéton de Bohr.

s correspond au spin de l'atome ($s = n \cdot 1/2$) et n représente le nombre d'électrons célibataires.

Copyright © 2017 Dunod.

Couleur des complexes

Outre la géométrie et le paramagnétisme des ions complexes, leurs couleurs distinctives sont le résultat de leur absorption dans le domaine du spectre visible.

La théorie du lien de valence qui met en jeu une réaction entre les ligands (base de Lewis qui apporte des doublets non liants) et l'ion métallique (acide de Lewis qui possède des orbitales vides) pour permettre la formation d'une liaison covalente coordinative et qui rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie, ne permet cependant pas d'expliquer la couleur des complexes. Pour expliquer cette propriété, la théorie du champ cristallin semble être la plus appropriée.

La géométrie octaédrique étant la plus courante, nous allons brièvement exposer cette théorie dans le cas de la formation d'un ion complexe possédant cette géométrie.

Théorie du champ cristallin

Ce modèle est fondé sur des interactions de nature électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est-à-dire sur une interaction ionique : l'atome central jouant le rôle de charge(s) positive(s) et le ligand avec doublet(s) d'électrons jouant le rôle de charge(s) négative(s).

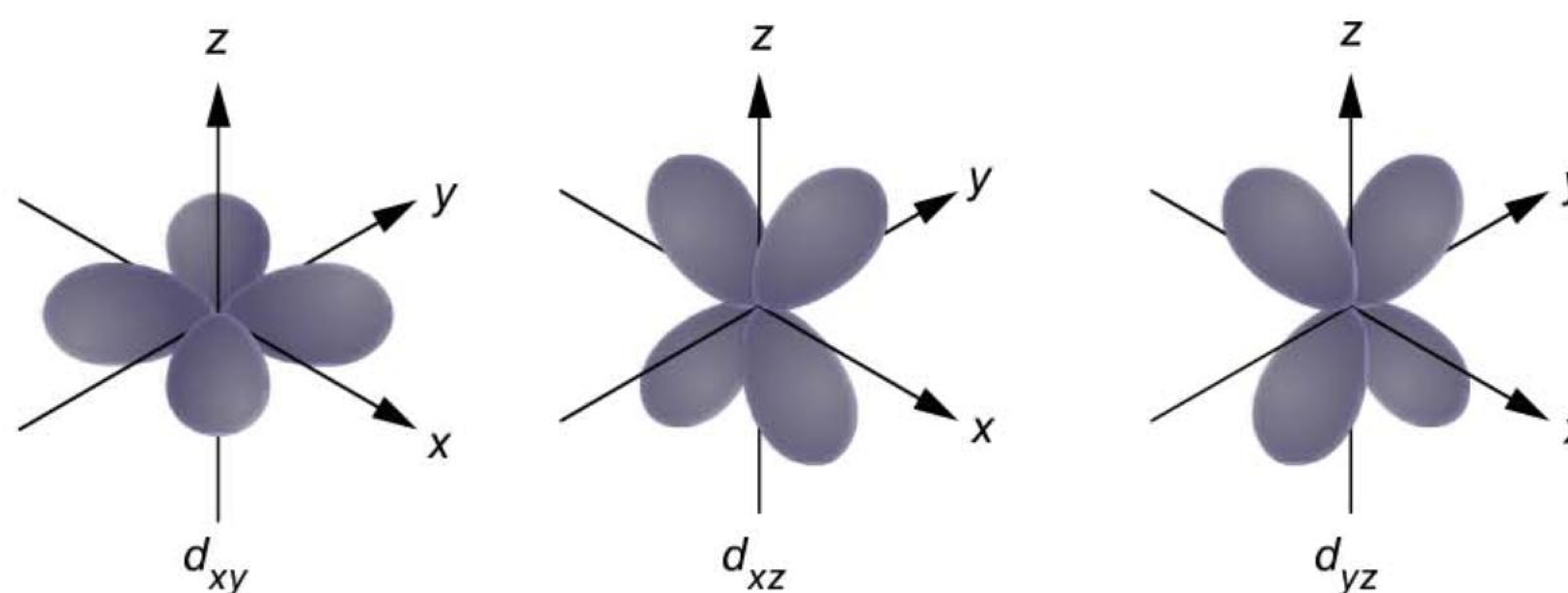
Champ cristallin octaédrique

Dans l'atome métallique isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3*d* sont dégénérés (les 5 orbitales *d* possèdent la même énergie). Si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands créent « localement » un champ électrostatique, dont l'influence sur les 5 orbitales *d* du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Suite à l'action du champ électrostatique, les cinq orbitales *d* ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des six ligands. Il y a levée de la dégénérescence et l'énergie des orbitales est répartie sur deux niveaux séparés d'une différence d'énergie, ΔE.

Les 5 orbitales *d* se partagent en deux groupes :

• d_{xy} ; d_{yz} ; d_{xz}

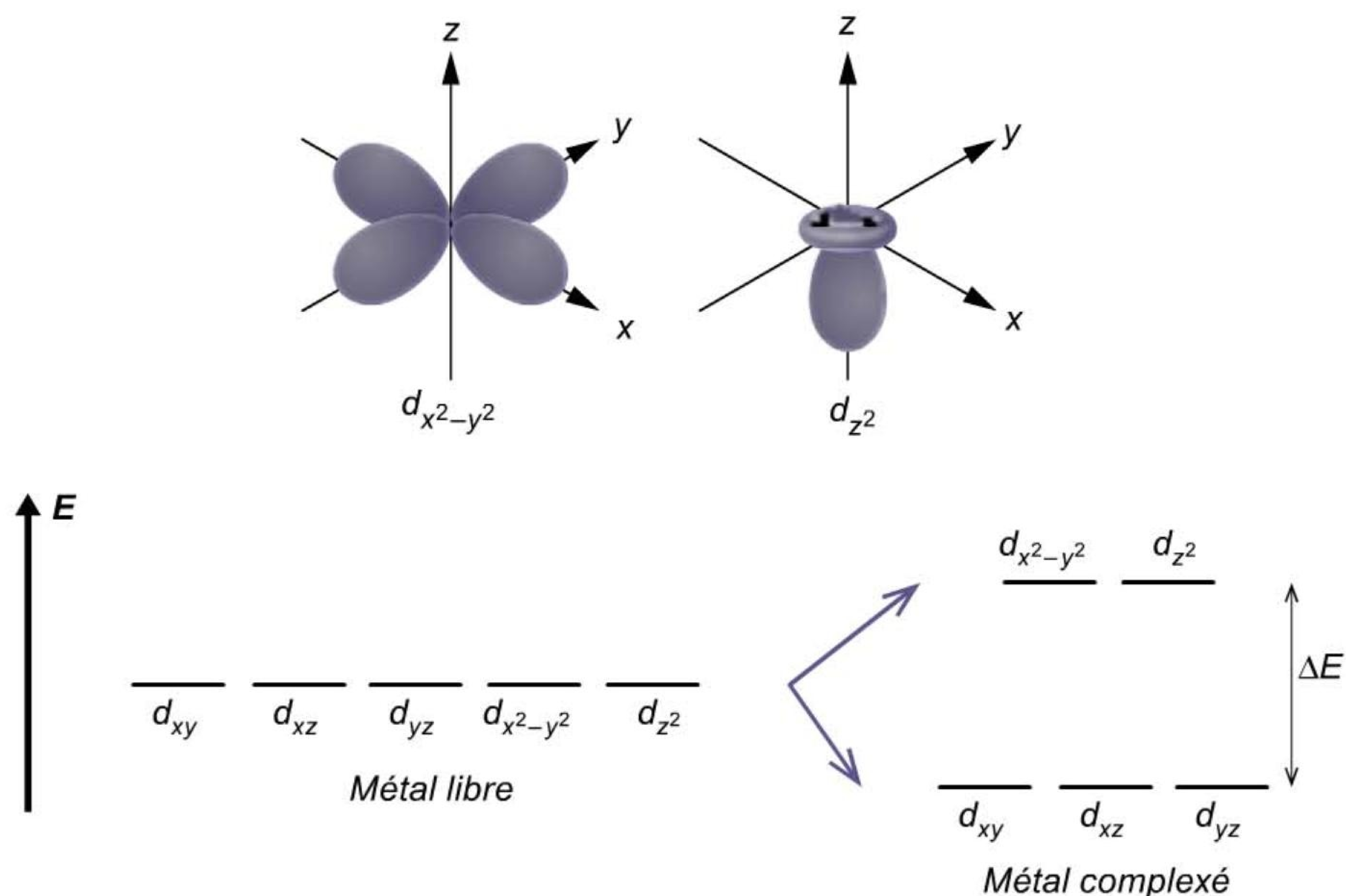
Si les ligands approchent le cation central, selon les axes x, y ou z, ces 3 orbitales qui pointent entre les axes sont stabilisées. Un électron, occupant une de ces orbitales, subit une répulsion moindre de la part des ligands. En conséquence, l'énergie de ces orbitales est abaissée.



• $d_{x^2-y^2}$; d_{z^2}

Ces 2 orbitales, dirigées directement selon les axes, donc vers les ligands, sont déstabilisées car un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte de la part des ligands. L'énergie de ces orbitales est augmentée.

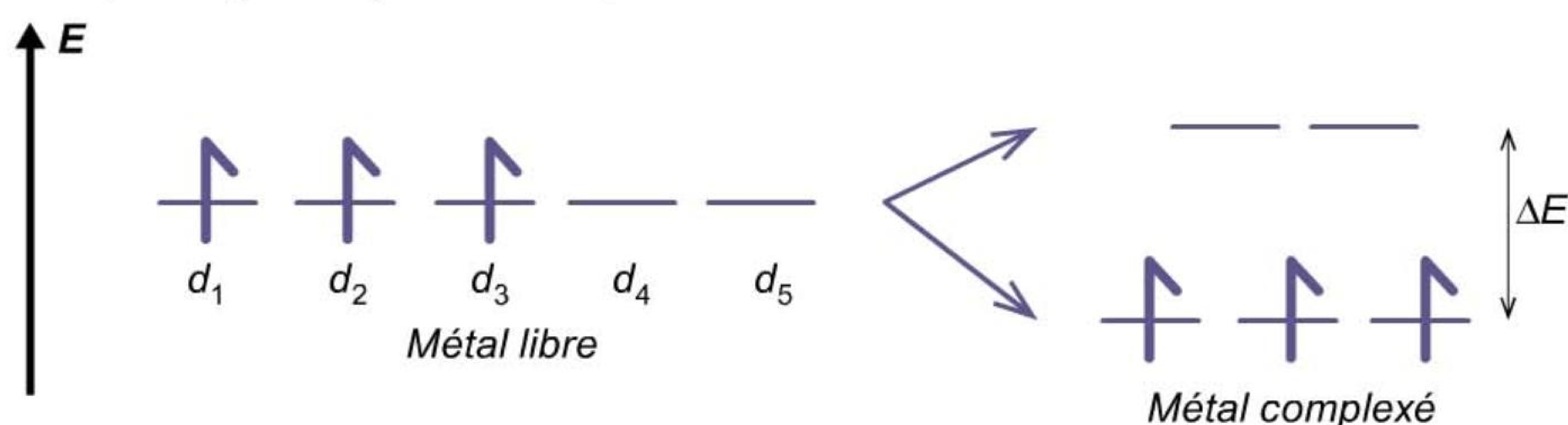
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.
Copyright © 2017 Dunod.



Exemples

- $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ – Cr^{3+} – d^3

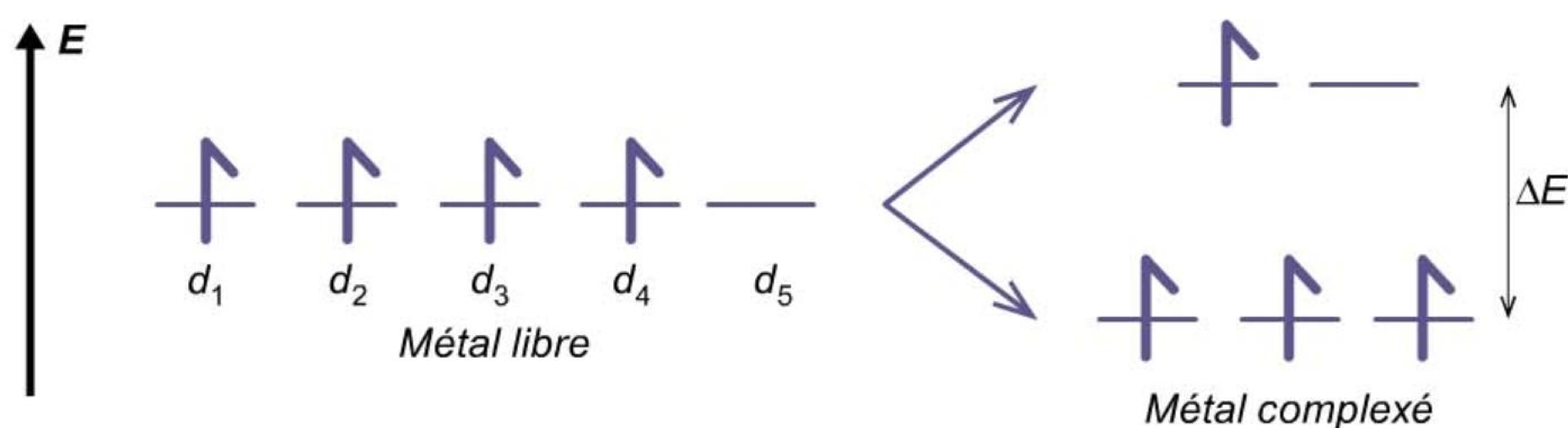
Sous l'effet du champ octaédrique des ligands NH_3, les électrons tendent à occuper les niveaux les plus bas, en respectant la règle de Hund (un maximum d'électrons non appariés, célibataires, sont placés par orbitale)[1].



Au-delà de trois électrons *d*, deux situations différentes vont se présenter.

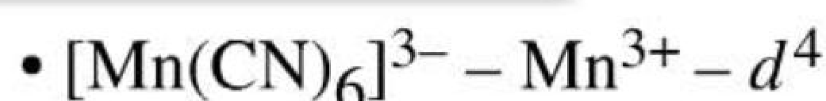
- $[MnF_6]^{3-}$ – Mn^{3+} – d^4

Sous l'effet du **champ faible** qu'exercent les ligands fluorure (ΔE petit), la dégénérescence des orbitales *d* est levée mais, lors du remplissage électronique, on place néanmoins 1 électron dans chacune des orbitales *d*.



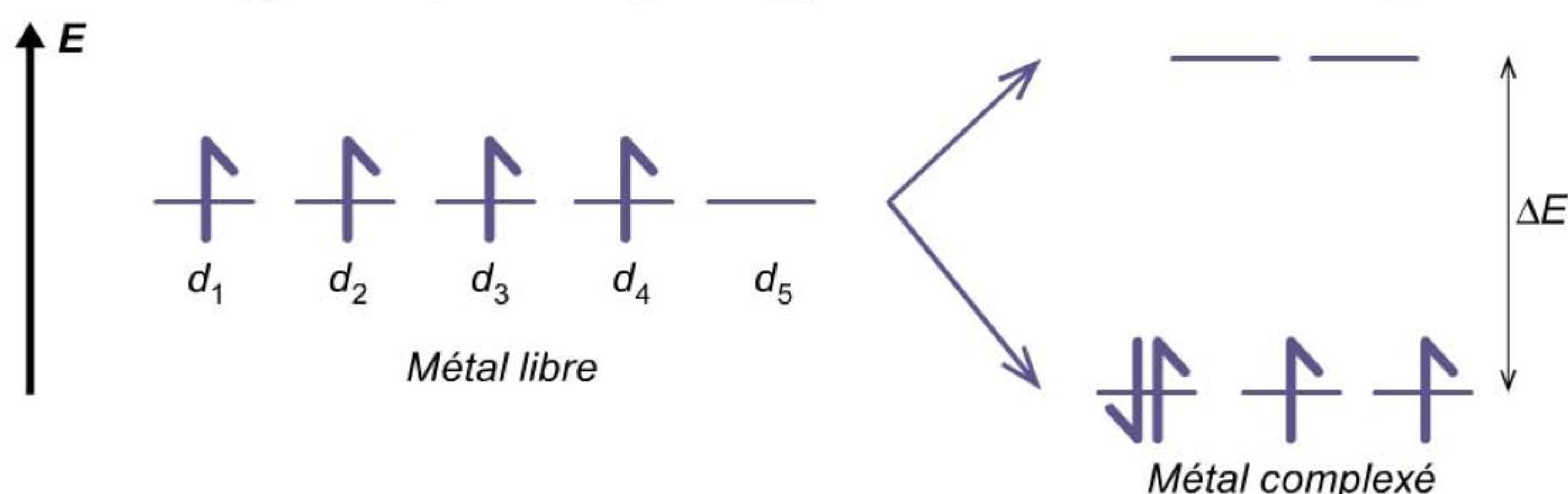
Copyright © 2017 Dunod.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

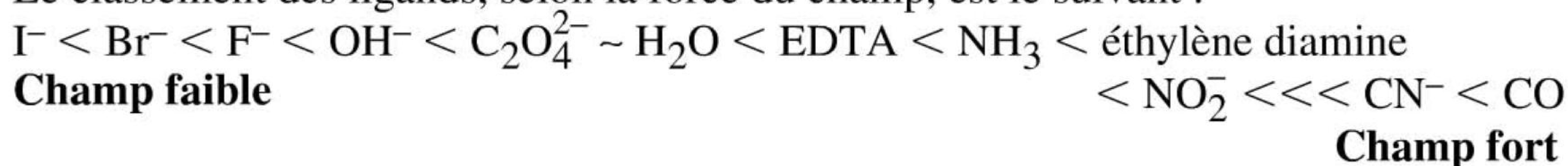


• $[Mn(CN)_6]^{3-}$ – Mn^{3+} – d^4

Sous l'effet du **champ fort** que présentent les ligands cyanure (ΔE grand), la dégénérescence des orbitales *d* est levée mais la séparation entre les deux types d'orbitales *d* est telle que deux électrons s'apparient (car l'énergie d'appariement est inférieure à ΔE).



Deux types de ligands se distinguent : les ligands à **champ fort** et les ligands à **champ faible**. Le classement des ligands, selon la force du champ, est le suivant :



$I^- < Br^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \sim H_2O < EDTA < NH_3 <$ éthylène diamine $< NO_2^- <<< CN^- < CO$

Champ faible … **Champ fort**

Remarque

Pour un même ligand, on constate que la force du champ cristallin dépend aussi du cation central. Elle augmente avec la charge du cation.

Que le champ soit faible ou fort, la plupart du temps, la différence d'énergie entre les orbitales *d* correspond à une longueur d'onde comprise dans le domaine du spectre visible, c'est-à-dire entre 400 et 800 nm.

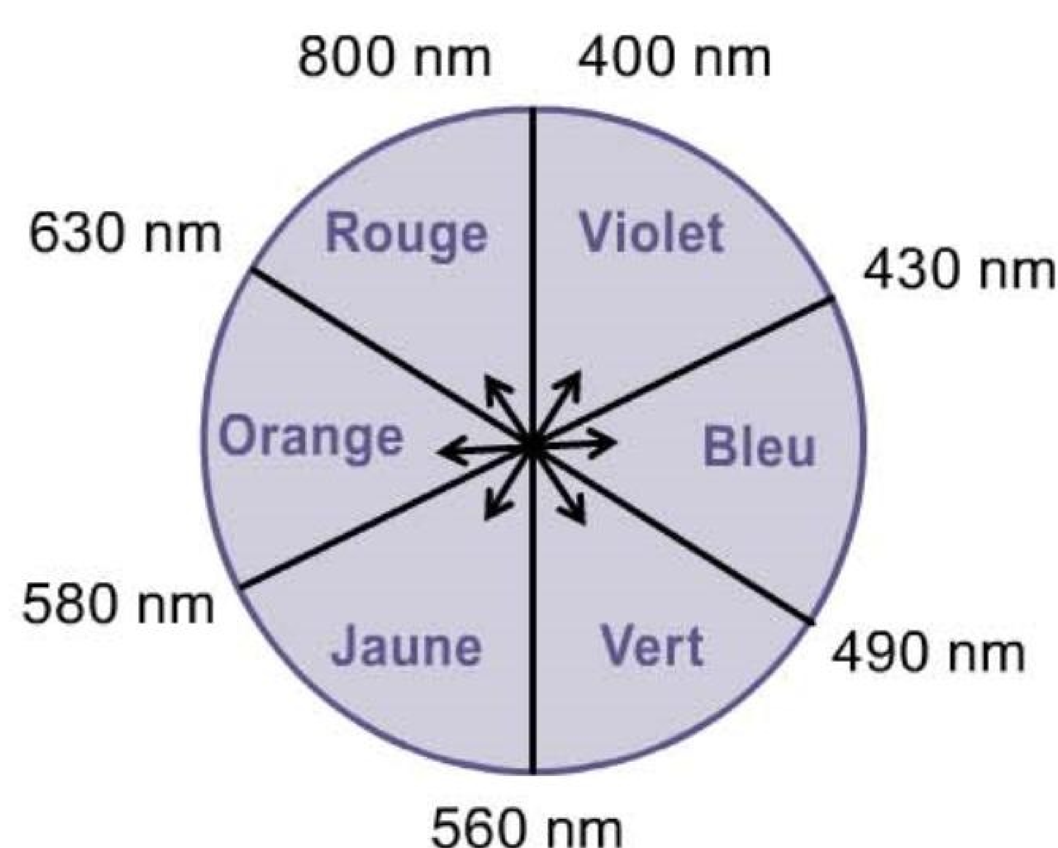
La promotion d'un électron célibataire, d'un niveau *d* à l'autre, s'accompagne dès lors d'une absorption dans le visible et la couleur observée correspond à la couleur complémentaire à celle qui est absorbée.

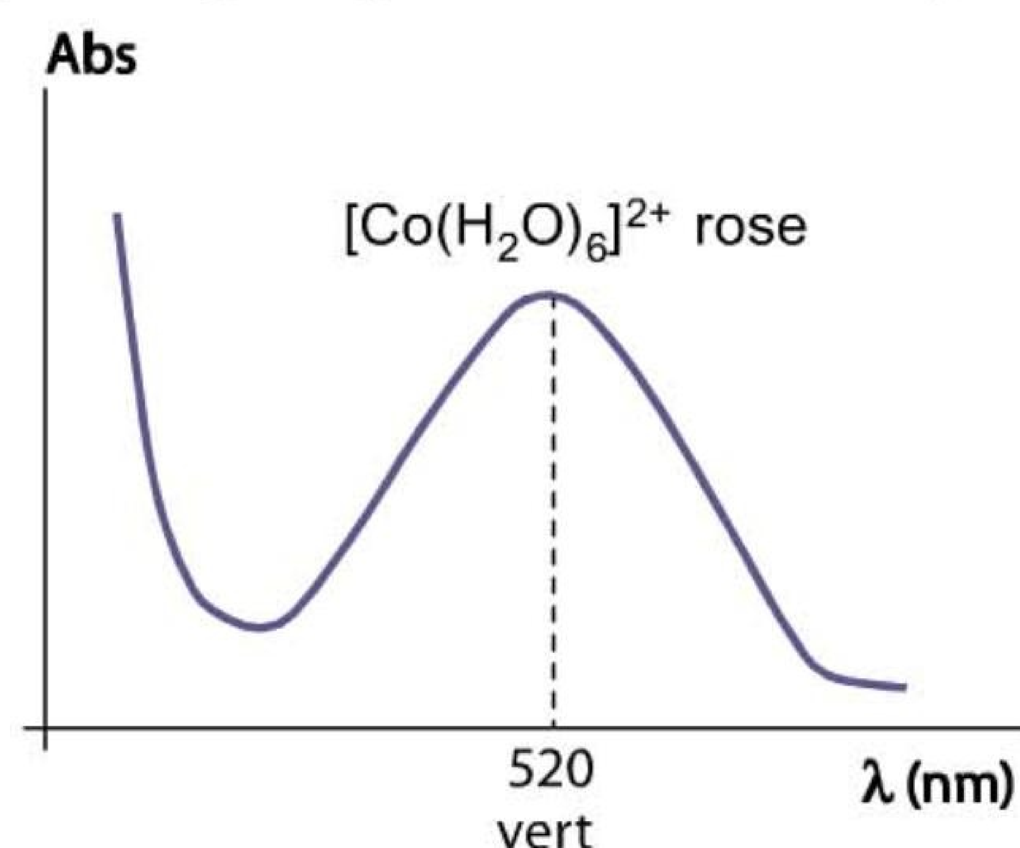
La roue, représentée dans l'exemple ci-dessous, donne une indication sur les relations de complémentarité des différentes couleurs.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exemple

L'ion complexe $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ est un composé paramagnétique de couleur rose (rouge).





↔ indique la relation de complémentarité

Le cation Co^{2+} est un ion d^7. L'absorption d'un photon permet la promotion d'un ou plusieurs électrons du niveau le plus bas des orbitales d (E_0) vers le niveau le plus haut (E_1). Cette transition électronique est caractérisée par une bande d'absorption autour de 520 nm (région verte du spectre visible). La couleur observée est la couleur complémentaire rose (rouge). L'énergie nécessaire pour effectuer cette transition se calcule :

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot \frac{c}{\lambda} \cdot N_A = 6,626 \cdot 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s} \times \frac{2,998 \cdot 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{520 \cdot 10^{-9}\ \text{m}} \times 6,022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta E = 230\ 049\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 230,0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

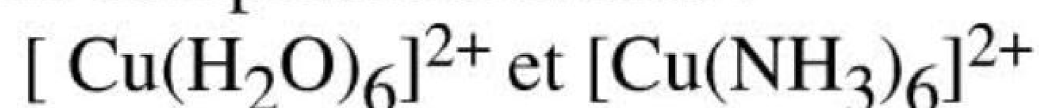
h : constante de Planck
c : vitesse de la lumière
N_A : nombre d'Avogadro
λ : longueur d'onde au maximum d'absorption

Lorsqu'il y a plusieurs électrons célibataires, plusieurs transitions entre les différents niveaux d sont possibles. On observera plusieurs bandes d'absorption, celle d'énergie la plus faible correspondant à la plus grande longueur d'onde λ.

C'est donc la force du ligand qui détermine la couleur du complexe :

- un ligand à champ fort absorbera un photon de grande énergie (de petite longueur d'onde) ;
- un ligand à champ faible absorbera un photon de petite énergie (de grande longueur d'onde).

Si on compare les deux ions complexes suivants :



$$[Cu(H_2O)_6]^{2+} \text{ et } [Cu(NH_3)_6]^{2+}$$

On peut constater que la substitution des ligands H_2O par les ligands NH_3 dans le complexe de cuivre le fait changer de couleur de bleu pâle (λ = 800 nm) à bleu foncé (λ = 680 nm) par simple modification de la force du ligand ($H_2O < NH_3$).

Notons que ce changement de couleur n'affecte pas la géométrie (complexe octaédrique).

Copyright © 2017 Dunod.

Entraînement

QCM

1. Classez les composés suivants selon leur solubilité décroissante dans l'eau pure à 25 °C :
(1) Oxalate d'argent
(2) Iodure de plomb(II)
(3) Hydroxyde de cadmium
(4) Fluorure de baryum

- ❑ a. (1) > (2) > (3) > (4)
- ❑ b. (4) > (2) > (1) > (3)
- ❑ c. (3) > (1) > (2) > (4)
- ❑ d. (2) > (4) > (1) > (3)
- ❑ e. (4) > (3) > (1) > (2)

2. Classez les composés suivants selon leur solubilité croissante dans l'eau pure à 25 °C :
(1) Hg_2Cl_2
(2) $PbCrO_4$
(3) $Al(OH)_3$
(4) $Ca_3(PO_4)_2$

- ❑ a. (4) < (3) < (2) < (1)
- ❑ b. (2) < (1) < (3) < (4)
- ❑ c. (3) < (4) < (2) < (1)
- ❑ d. (1) < (2) < (4) < (3)
- ❑ e. (1) < (3) < (2) < (4)

3. Quel est l'ordre de précipitation lorsqu'on ajoute graduellement, à 25 °C, du $Na_2CrO_4(s)$ à une solution aqueuse contenant 0,010 mol · L^{-1} d'ions Pb^{2+}, 0,010 mol · L^{-1} d'ions Ba^{2+} et 0,010 mol · L^{-1} d'ions Cu^{2+} ?

- ❑ a. $PbCrO_4$ – $CuCrO_4$ – $BaCrO_4$
- ❑ b. $CuCrO_4$ – $PbCrO_4$ – $BaCrO_4$
- ❑ c. $PbCrO_4$ – $BaCrO_4$ – $CuCrO_4$
- ❑ d. $BaCrO_4$ – $CuCrO_4$ – $PbCrO_4$
- ❑ e. $CuCrO_4$ – $BaCrO_4$ – $PbCrO_4$

4. Vous voulez séparer les ions magnésium des ions baryum par précipitation sélective à 25 °C. Quel serait le meilleur ion pour réaliser cette précipitation ?

- ❑ a. Ion fluorure
- ❑ b. Ion carbonate
- ❑ c. Ion oxalate
- ❑ d. Ion hydroxyde
- ❑ e. Peu importe l'ion, pourvu qu'il y ait précipitation.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

5. **Une méthode pour doser les ions iodure dans un échantillon contenant également des ions chlorure est de convertir les ions iodure en ions iodate à l'aide d'un excès de dibrome selon l'équation :**

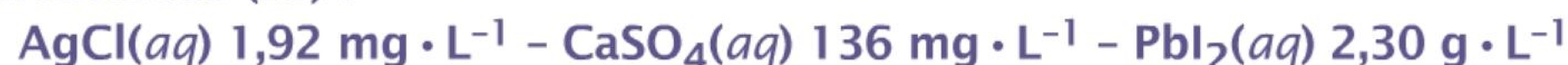


$$3\ Br_2\ (aq) + I^-\ (aq) + 3\ H_2O\ (l) \rightarrow 6\ Br^-\ (aq) + IO_3^-\ (aq) + 6\ H^+\ (aq)$$

L'excès de dibrome est ensuite éliminé par chauffage. On ajoute alors un excès de nitrate de baryum de manière à faire précipiter de l'iodate de baryum. Quel est le pourcentage massique d'iodure de potassium dans un échantillon de 2,72 g si on récupère à la fin du processus 0,072 g d'iodate de baryum ?

❑ a. 0,80 %
❑ b. 1,80 %
❑ c. 2,80 %
❑ d. 3,80 %
❑ e. 4,80 %

6. **Les solutions suivantes sont-elles respectivement non saturées (NS), saturées (S) ou sursaturées (SS) ?**



$AgCl(aq)$ 1,92 mg · L^{-1} – $CaSO_4(aq)$ 136 mg · L^{-1} – $PbI_2(aq)$ 2,30 g · L^{-1}

❑ a. S – S – SS
❑ b. SS – NS – SS
❑ c. NS – NS – SS
❑ d. S – NS – SS
❑ e. SS – NS – S

7. **Si la solubilité de $La(IO_3)_3$ dans l'eau à 25 °C vaut $7{,}26 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}, quelle est la valeur du K_s de ce composé à cette température ?**

❑ a. $8{,}33 \cdot 10^{-13}$
❑ b. $2{,}78 \cdot 10^{-13}$
❑ c. $7{,}50 \cdot 10^{-12}$
❑ d. $2{,}00 \cdot 10^{-9}$
❑ e. $1{,}58 \cdot 10^{-6}$

8. **La solubilité du chromate d'argent à 15 °C est de $8{,}3 \cdot 10^{-3}$ g par 100 mL de solution. Que vaut le produit de solubilité de ce sel à cette température ?**

❑ a. $2{,}04 \cdot 10^{-10}$
❑ b. $1{,}57 \cdot 10^{-11}$
❑ c. $6{,}25 \cdot 10^{-11}$
❑ d. $6{,}73 \cdot 10^{-11}$
❑ e. $6{,}73 \cdot 10^{-13}$

9. **À 25 °C, quelle est la concentration maximale en ions Ag^+ que peut avoir une solution aqueuse contenant $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1} en ions carbonate avant précipitation ?**

❑ a. $1{,}50 \cdot 10^{-8}$ mol · L^{-1}
❑ b. $6{,}22 \cdot 10^{-5}$ mol · L^{-1}
❑ c. $1{,}24 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}
❑ d. $1{,}28 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}
❑ e. $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}

10. **À une température donnée, une solution aqueuse, saturée en chlorure de mercure(II), présente une concentration en ions chlorure de $3{,}24 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}. Que vaut son produit de solubilité ?**

❑ a. $1{,}09 \cdot 10^{-3}$
❑ b. $1{,}05 \cdot 10^{-3}$
❑ c. $1{,}36 \cdot 10^{-4}$
❑ d. $1{,}70 \cdot 10^{-5}$
❑ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

Copyright © 2017 Dunod.

11. **Un étudiant détermine par calcul qu'il peut dissoudre 15,00 mg d'arséniate de bismuth(III) dans 1 L d'eau pure à 25 °C. Après avoir effectué cet ajout, il attend plusieurs heures et remarque l'apparition d'une certaine quantité de solide dans la solution. Après filtrage et séchage du solide, la masse de ce dernier est de 7,68 mg. Selon ces résultats, quel est le K_S de ce sel ?**

❑ a. $2{,}10 \cdot 10^{-5}$
❑ b. $4{,}43 \cdot 10^{-10}$
❑ c. $4{,}87 \cdot 10^{-10}$
❑ d. $3{,}70 \cdot 10^{-14}$
❑ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

12. **Quelle sera la valeur du produit de solubilité de l'iodate de plomb(II) à 25 °C dans 1 L de solution aqueuse saturée, qui en contient 25,2 mg ?**

❑ a. $3{,}70 \cdot 10^{-9}$
❑ b. $3{,}70 \cdot 10^{-11}$
❑ c. $3{,}70 \cdot 10^{-13}$
❑ d. $3{,}70 \cdot 10^{-15}$
❑ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

13. **Quelle est la solubilité de l'iodure de mercure(I) à 25 °C, dans une solution aqueuse où la concentration initiale des ions iodure est égale à 0,005 $mol \cdot L^{-1}$?**

❑ a. $4{,}20 \cdot 10^{-8}$ $mol \cdot L^{-1}$
❑ b. $3{,}60 \cdot 10^{-13}$ $mol \cdot L^{-1}$
❑ c. $7{,}21 \cdot 10^{-13}$ $mol \cdot L^{-1}$
❑ d. $1{,}04 \cdot 10^{-24}$ $mol \cdot L^{-1}$
❑ e. $2{,}08 \cdot 10^{-24}$ $mol \cdot L^{-1}$

14. **On dispose d'hydroxyde de fer(III) solide. Laquelle des propositions suivantes est correcte à 25 °C ?**

❑ a. Dans l'eau pure à 25 °C, la solubilité de l'hydroxyde de fer(III) est de $1{,}63 \cdot 10^{-8}$ $mol \cdot L^{-1}$.
❑ b. Dans une solution aqueuse de $Fe(NO_3)_3$ 0,01 $mol \cdot L^{-1}$, la solubilité de l'hydroxyde de fer(III) est de $6{,}54 \cdot 10^{-13}$ $mol \cdot L^{-1}$.
❑ c. Dans une solution aqueuse de NaOH 0,025 $mol \cdot L^{-1}$, la solubilité de l'hydroxyde de fer(III) est de $1{,}12 \cdot 10^{-37}$ $mol \cdot L^{-1}$.
❑ d. Dans une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium 0,05 $mol \cdot L^{-1}$, la solubilité de l'hydroxyde de fer(III) est de $2{,}8 \cdot 10^{-30}$ $mol \cdot L^{-1}$.
❑ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

15. **Quelle quantité de matière d'iodure de plomb(II) peut-on dissoudre dans 200 mL d'eau pure ? Quel volume d'une solution aqueuse d'iodure de sodium $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot L^{-1}$ faut-il pour dissoudre cette même quantité de matière ?**

❑ a. $2{,}70 \cdot 10^{-5}$ mol et 1,76 L
❑ b. $2{,}70 \cdot 10^{-4}$ mol et 2,76 L
❑ c. $1{,}35 \cdot 10^{-4}$ mol et 3,52 L
❑ d. $1{,}35 \cdot 10^{-3}$ mol et 3,76 L
❑ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

16. **Une solution aqueuse est composée d'ions Cd^{2+}, Ag^+ et Zn^{2+}, tous à la concentration de $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}. Si on ajoute 5,00 mL de $Na_2C_2O_4$(*aq*) $12 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1} à 100,0 mL de cette solution, quel(s) ion(s) formera(formeront) un précipité à 25 °C ?**

❏ a. Cd^{2+}
❏ b. Ag^+
❏ c. Zn^{2+}
❏ d. Tous les ions formeront un précipité.
❏ e. Aucun ion ne formera de précipité.

17. **Quelle est la valeur de la variation d'enthalpie standard de dissolution du carbonate de calcium à 25 °C, sachant que la solubilité de ce sel à 5 °C est de $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1} ?**

❏ a. 70 kJ · mol^{-1}
❏ b. 125 kJ · mol^{-1}
❏ c. 250 kJ · mol^{-1}
❏ d. –70 kJ · mol^{-1}
❏ e. –250 kJ · mol^{-1}

18. **Dans le complexe $[Co(en)_2NH_3Cl]^+$, quels sont le nombre de coordination et l'hybridation du cation central ? (en : éthylène diamine, $H_2NCH_2CH_2NH_2$)**

❏ a. 2 – sp^2d
❏ b. 2 – sp^3d^2
❏ c. 4 – sp^2d
❏ d. 6 – sp^3d^2
❏ e. 6 – sp^3d

19. **Dans le complexe dithiocyanato-*S*-cuivre(II), $[Cu(SCN)_2]$, quelles sont la configuration électronique du cation central et la géométrie de l'ion complexe ?**

❏ a. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^9$ – linéaire
❏ b. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^7$ – triangulaire plane
❏ c. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^0\ 3d^9$ – linéaire
❏ d. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^0\ 3d^7$ – linéaire
❏ e. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^0\ 3d^9$ – triangulaire plane

20. **Quelle serait la concentration d'une solution aqueuse de NH_3 ajoutée de manière à diminuer la concentration en ions Ag^+ d'une solution aqueuse de nitrate d'argent de 0,100 mol · L^{-1} à $5{,}00 \cdot 10^{-6}$ mol · L^{-1} ? Dans cet exercice, on ne considérera pas le caractère acido-basique de NH_3(*aq*), ni d'éventuelles variations de volume de la solution.**

❏ a. 0,135 mol · L^{-1}
❏ b. 0,235 mol · L^{-1}
❏ c. 0,335 mol · L^{-1}
❏ d. 0,435 mol · L^{-1}
❏ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

21. **Au laboratoire, on prélève 10,0 mL d'une solution aqueuse contenant des ions Fe^{3+} à la concentration de $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1} et on ajoute 5,0 mL de thiocyanate de sodium 0,2 mol · L^{-1} pour former le complexe thiocyanato-*S*-fer(III), $[FeSCN]^{2+}$. Laquelle des propositions est correcte à 25 °C ?**

❏ a. La concentration finale en Fe^{3+} est de $2 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}.
❏ b. Lorsque l'équilibre de complexation est atteint, la concentration en ion complexe est de $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}.
❏ c. Lorsque l'équilibre de complexation est atteint, il faut ajouter $3{,}1 \cdot 10^{-6}$ mol de NaCN(*s*) au mélange obtenu, pour faire disparaître le complexe.
❏ d. Après l'ajout de $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ mol de NaCN(*s*) au mélange obtenu, lorsque l'équilibre de complexation est atteint, la concentration en ions thiocyanate est de $6{,}67 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}.
❏ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

Copyright © 2017 Dunod.

22. On ajoute 30,0 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent 0,030 mol · L^{-1} à 50,0 mL d'une solution aqueuse de chromate de sodium 0,020 mol · L^{-1}. Laquelle des propositions est correcte à 25 °C ?

❑ a. Si on considère la réaction comme complète, la masse de précipité formé est de 152 mg.

❑ b. Le quotient réactionnel Q_S vaut $1{,}58 \cdot 10^{-7}$.

❑ c. Lorsque l'équilibre de précipitation est atteint, la concentration en ions Ag^+(*aq*) dans la solution surnageante est de $4{,}42 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}.

❑ d. Il faudra ajouter 0,200 g de thiocyanate de sodium pour dissoudre le précipité formé.

❑ e. Aucune de ces propositions n'est correcte.

23. Sachant que le produit de solubilité du phosphate de cadmium est de $2{,}53 \cdot 10^{-33}$ à 25 °C et que la constante d'équilibre de la réaction entre le phosphate de cadmium et l'éthylène diamine (en) vaut 4 372 à cette température, quelle est la valeur de la constante de dissociation du complexe $[Cd(en)]^{2+}$?

❑ a. $1{,}2 \cdot 10^{12}$

❑ b. $2{,}56 \cdot 10^{3}$

❑ c. $1{,}37 \cdot 10^{-5}$

❑ d. $4{,}41 \cdot 10^{-8}$

❑ e. $8{,}33 \cdot 10^{-13}$

24. On dispose d'une solution aqueuse de chlorure de cobalt(II) 0,010 mol · L^{-1}. Laquelle des propositions est correcte à 25 °C ?

❑ a. Après l'ajout d'une solution aqueuse de carbonate de sodium, l'apparition d'un précipité d'hydroxyde de cobalt(II) précède celle d'un précipité de carbonate de cobalt(II).

❑ b. Après addition de 3,8 mg d'oxalate de sodium à 100,0 mL de la solution aqueuse de chlorure de cobalt(II), la concentration en ions Co^{2+}(*aq*) dans la solution est de $2 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}.

❑ c. Le volume minimal de NaOH(*aq*) 0,50 mol · L^{-1}, à ajouter à 40,0 mL de la solution aqueuse de chlorure de cobalt(II) pour observer l'apparition d'un précipité, est de 4,00 mL.

❑ d. On observera un précipité de TlCl(*s*) si on ajoute 10,0 mL de $TlNO_3$(*aq*) $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1} à 20,0 mL de la solution aqueuse de chlorure de cobalt(II).

❑ e. Toutes ces propositions sont fausses.

25. Parmi les propositions suivantes, lesquelles permettront d'éliminer un précipité de sulfate d'argent, si la variation d'enthalpie standard de dissolution de ce sel est de 17,8 kJ · mol^{-1} à 25 °C ?

(1) L'ajout de nitrate d'hydrogène
(2) L'ajout d'eau distillée
(3) L'ajout d'hydroxyde de sodium
(4) Une diminution de la température
(5) L'ajout de thiocyanate de sodium

❑ a. (2), (3)

❑ b. (4), (5)

❑ c. (1), (2), (4)

❑ d. (1), (2), (3), (4)

❑ e. (1), (2), (3), (5)

Retrouvez des QCM supplémentaires sur la page associée à l'ouvrage sur le site dunod.com.

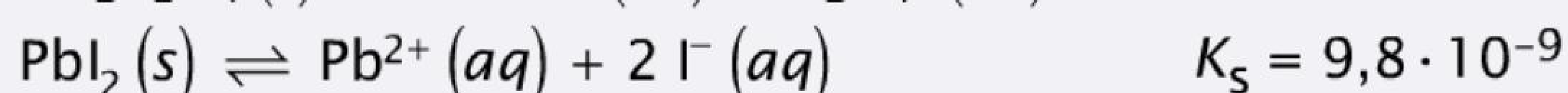


Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

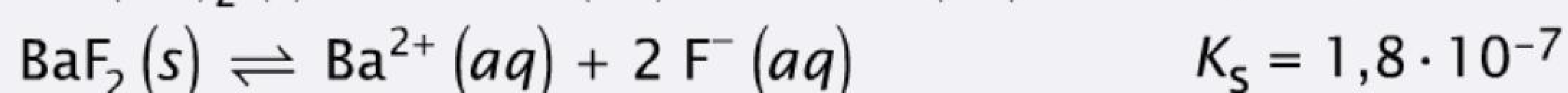
Réponses

1. **b.** En solution aqueuse, les différents sels proposés libèrent le même nombre d'ions :


$Ag_2C_2O_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \qquad K_s = 5{,}4 \cdot 10^{-12}$


$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \qquad K_s = 9{,}8 \cdot 10^{-9}$


$Cd(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad K_s = 7{,}2 \cdot 10^{-15}$


$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq) \qquad K_s = 1{,}8 \cdot 10^{-7}$

Pour des composés libérant le même nombre d'ions en solution, le composé le plus soluble est celui dont la valeur de K_s est la plus élevée (voir fiche 3).

Dans notre cas, $K_s(BaF_2) > K_s(PbI_2) > K_s(Ag_2C_2O_4) > K_s(Cd(OH)_2)$. Le composé le plus soluble est donc BaF_2 et le composé le moins soluble est $Cd(OH)_2$. Nous aurons, selon une solubilité décroissante dans l'eau : $BaF_2 > PbI_2 > Ag_2C_2O_4 > Cd(OH)_2$

→ La proposition **b)** est correcte.

2. **c.** Pour des solides ne libérant pas le même nombre d'ions en solution, seul le calcul de la solubilité au départ du K_s permet de déterminer le composé le plus soluble.

- Calculons la solubilité du chlorure de mercure(I) à 25 °C.

L'équilibre de solubilité du chlorure de mercure(I) est : $Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre de solubilité est :

$$K_s(Hg_2Cl_2) = [Hg_2^{2+}]_{éq} \cdot [Cl^-]^2_{éq} = 1{,}4 \cdot 10^{-18}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles d'$Hg_2Cl_2(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Hg_2^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $Cl^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s(Hg_2Cl_2) = [Hg_2^{2+}]_{éq} \cdot [Cl^-]^2_{éq} = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3$$

→ Dans l'eau pure, $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1{,}4 \cdot 10^{-18}}{4}} = 7{,}05 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$

- Calculons la solubilité du chromate de plomb(II) à 25 °C.

L'équilibre de solubilité du chromate de plomb(II) est : $PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre de solubilité est :

$$K_s(PbCrO_4) = [Pb^{2+}]_{éq} \cdot [CrO_4^{2-}]_{éq} = 2{,}8 \cdot 10^{-13}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $PbCrO_4(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Pb^{2+}(aq)$ et s moles d'ions $CrO_4^{2-}(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient : $K_s(PbCrO_4) = [Pb^{2+}]_{éq} \cdot [CrO_4^{2-}]_{éq} = s \cdot s = s^2$

→ Dans l'eau pure, $s = \sqrt{K_s} = \sqrt{2{,}8 \cdot 10^{-13}} = 5{,}29 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$

- Calculons la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium à 25 °C.

L'équilibre de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium est : $Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre de solubilité est :

$$K_s(Al(OH)_3) = [Al^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]^3_{éq} = 1{,}3 \cdot 10^{-33}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles d'$Al(OH)_3(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Al^{3+}(aq)$ et $3s$ moles d'ions $OH^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s(Al(OH)_3) = [Al^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]^3_{éq} = s \cdot (3s)^3 = 27 \cdot s^4$$

→ Dans l'eau pure, $s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1{,}3 \cdot 10^{-33}}{27}} = 2{,}63 \cdot 10^{-9}\ mol \cdot L^{-1}$

Copyright © 2017 Dunod.

• Calculons la solubilité du phosphate de calcium à 25 °C.

L'équilibre de solubilité du phosphate de calcium est : $Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\ Ca^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre de solubilité est :

$$K_s\ (Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}]^3_{éq} \cdot [PO_4^{3-}]^2_{éq} = 2{,}1 \cdot 10^{-33}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Ca_3(PO_4)_2(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère $3s$ moles d'ions $Ca^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $PO_4^{3-}(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}]^3_{éq} \cdot [PO_4^{3-}]^2_{éq} = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108 \cdot s^5$$

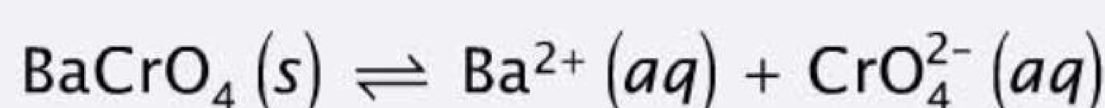
→ Dans l'eau pure, $s = \sqrt[5]{\dfrac{K_s}{108}} = \sqrt[5]{\dfrac{2{,}1 \cdot 10^{-33}}{108}} = 1{,}14 \cdot 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Dès lors, le composé le plus soluble est le chlorure de mercure(I) et le composé le moins soluble est l'hydroxyde d'aluminium.

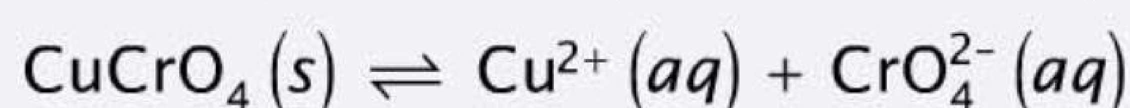
L'ordre de solubilité croissante est donc : $Al(OH)_3 < Ca_3(PO_4)_2 < PbCrO_4 < Hg_2Cl_2$

→ La proposition **c)** est correcte.

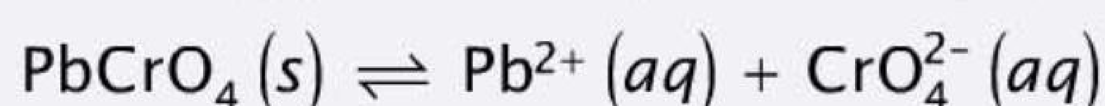
3. **c.** Les trois sels insolubles se caractérisent par les équilibres de solubilité suivants :



$$BaCrO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$



$$CuCrO_4(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

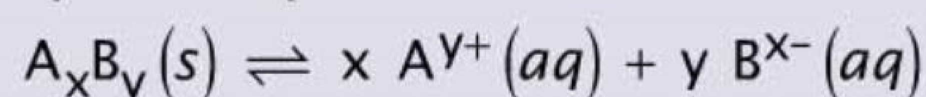


$$PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$



Conseil méthodologique

Un sel de structure A_xB_y s'ionise en phase aqueuse selon :



$$A_xB_y(s) \rightleftharpoons x\ A^{y+}(aq) + y\ B^{x-}(aq)$$

Pour des composés libérant le même nombre d'ions en solution, le composé le plus soluble est celui dont la valeur de K_s est la plus élevée (voir fiche 3).

Dans notre cas, $K_s\ (PbCrO_4) < K_s\ (BaCrO_4) < K_s\ (CuCrO_4)$ (voir table 8 des tables de constantes). Le composé le plus soluble est donc $CuCrO_4$ et le composé le moins soluble est $PbCrO_4$. L'ordre de précipitation sera dès lors : $PbCrO_4$ – $BaCrO_4$ – $CuCrO_4$

→ La proposition **c)** est correcte.

4. **d.** Les précipités susceptibles d'être formés sont : MgF_2 et BaF_2 ; $MgCO_3$ et $BaCO_3$; MgC_2O_4 et BaC_2O_4 ; $Mg(OH)_2$ et $Ba(OH)_2$. Pris deux à deux, ces composés libèrent en solution le même nombre d'ions. Or, pour des composés libérant le même nombre d'ions en solution, le composé le plus soluble est celui dont la valeur de K_s est la plus élevée (voir fiche 3). Par ailleurs, plus la différence entre les valeurs de K_s sera grande, plus la précipitation sera sélective.

Mg^{2+}	Ion	Ba^{2+}	Différence entre les K_s
$K_s\ (MgF_2) = 5{,}2 \cdot 10^{-11}$	F^-	$K_s\ (BaF_2) = 1{,}8 \cdot 10^{-7}$	4 puissances de 10
$K_s\ (MgCO_3) = 6{,}8 \cdot 10^{-6}$	CO_3^{2-}	$K_s\ (BaCO_3) = 2{,}6 \cdot 10^{-9}$	3 puissances de 10
$K_s\ (MgC_2O_4) = 4{,}8 \cdot 10^{-6}$	$C_2O_4^{2-}$	$K_s\ (BaC_2O_4) = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$	Même ordre de grandeur
$K_s\ (Mg(OH)_2) = 5{,}6 \cdot 10^{-12}$	OH^-	$K_s\ (Ba(OH)_2) = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$	9 puissances de 10

Le meilleur ion pour effectuer une précipitation sélective est donc l'ion hydroxyde. Suite à l'ajout d'$OH^-(aq)$, on précipitera d'abord $Mg(OH)_2$ et puis, à un pH très différent, $Ba(OH)_2$.

Nous pouvons calculer le pH de début de précipitation de $Mg(OH)_2$ et de $Ba(OH)_2$ pour une concentration en ions $Mg^{2+}(aq)$ et en $Ba^{2+}(aq)$ à l'équilibre de 0,010 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

L'équilibre de solubilité de $Mg(OH)_2(s)$ est : $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre à 25 °C est :

$$K_S\ (Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} = 5{,}6.10^{-12}$$

Si la concentration en ions $Mg^{2+}(aq)$ à l'équilibre est de 0,010 mol·L^{-1} :

$$K_S\ (Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} \rightarrow \left[OH^-\right]_{éq} = \sqrt{\frac{K_S}{\left[Mg^{2+}\right]_{éq}}} = \sqrt{\frac{5{,}6 \cdot 10^{-12}}{0{,}010}} = 2{,}37 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$

$\rightarrow$ pOH = – log $[OH^-]_{éq}$ = – log (2,37·10^{-5}) = 4,62 et pH = 14,00 – pOH = 14,00 – 4,62 = 9,37

De même, l'équilibre de solubilité de $Ca(OH)_2(s)$ est : $Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre à 25 °C est :

$$K_S\ (Ca(OH)_2) = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$$

Si la concentration en ions $Ca^{2+}(aq)$ à l'équilibre est de 0,010 mol·L^{-1} :

$$K_S\ (Ca(OH)_2) = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} \rightarrow \left[OH^-\right]_{éq} = \sqrt{\frac{K_S}{\left[Ca^{2+}\right]_{éq}}} = \sqrt{\frac{5{,}0 \cdot 10^{-3}}{0{,}010}} = 0{,}707\ mol \cdot L^{-1}$$

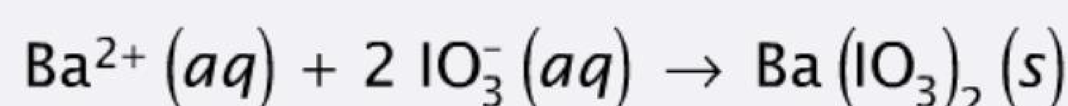
$\rightarrow$ pOH = – log $[OH^-]_{éq}$ = – log (0,707) = 0,15 et pH = 14,00 – pOH = 14,00 – 0,15 = 13,85

$\rightarrow$ La proposition **d)** est correcte.

5. **b.** Les équations pondérées intervenant dans ce processus sont :



$$3\ Br_2(aq) + I^-(aq) + 3\ H_2O(l) \rightarrow 6\ Br^-(aq) + IO_3^-(aq) + 6\ H^+(aq)$$



$$Ba^{2+}(aq) + 2\ IO_3^-(aq) \rightarrow Ba(IO_3)_2(s)$$

$$n_{Ba(IO_3)_2} = \frac{m_{Ba(IO_3)_2}}{M_{Ba(IO_3)_2}} = \frac{0{,}072\ g}{487{,}13\ g \cdot mol^{-1}} = 1{,}478 \cdot 10^{-4}\ mol$$

$$n_{IO_3^-} = 2 \cdot n_{Ba(IO_3)_2} = 2{,}956 \cdot 10^{-4}\ mol = n_{I^-} = n_{KI}$$

$$\rightarrow m_{KI} = n_{KI} \cdot M_{KI} = 2{,}956 \cdot 10^{-4}\ mol \times 166{,}00\ g \cdot mol^{-1} = 0{,}0491\ g$$

Le pourcentage massique d'iodure de potassium dans l'échantillon est donc de :

$$\frac{4{,}91 \cdot 10^{-2}\ g}{2{,}72\ g} \times 100\ \% = \mathbf{1{,}80\ \%}$$

6. **d.** Calculons la solubilité de chaque composé en utilisant l'expression du produit de solubilité correspondant.

• L'équilibre de solubilité de AgCl est : $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre à 25 °C est : $K_S\ (AgCl) = [Ag^+]_{éq} \cdot [Cl^-]_{éq} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si *s* moles d'AgCl(*s*) sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère *s* moles d'ions $Ag^+(aq)$ et *s* moles d'ions $Cl^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_S\ (AgCl) = [Ag^+]_{éq} \cdot [Cl^-]_{éq} = s \cdot s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_S} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-10}} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$

Exprimons à présent cette solubilité en g·L^{-1} :

$$C_m = s \cdot M_{AgCl} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1} \times 143{,}32\ g \cdot mol^{-1} = 1{,}92 \cdot 10^{-3}\ g \cdot L^{-1} = 1{,}92\ mg \cdot L^{-1}$$

La solution d'AgCl(*aq*) 1,92 mg·L^{-1} est donc saturée (**S**).

• L'équilibre de solubilité de $CaSO_4$ est : $CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre à 25 °C est :

$$K_S\ (CaSO_4) = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [SO_4^{2-}]_{éq} = 4{,}9 \cdot 10^{-5}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si *s* moles de $CaSO_4(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère *s* moles d'ions $Ca^{2+}(aq)$ et *s* moles d'ions $SO_4^{2-}(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

Copyright © 2017 Dunod.

$$K_s\ (CaSO_4) = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [SO_4^{2-}]_{éq} = s \cdot s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{4,9 \cdot 10^{-5}} = 7,0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

Exprimons à présent cette solubilité en $g \cdot L^{-1}$:

$$C_m = s \cdot M_{CaSO_4} = 7,0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \times 136,14\ g \cdot mol^{-1} = 0,953\ g \cdot L^{-1} = 953\ mg \cdot L^{-1}$$

La solution de $CaSO_4(aq)$ 136 $mg \cdot L^{-1}$ est donc en-dessous de la saturation (**NS**).

• L'équilibre de solubilité de PbI_2 est : $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre à 25 °C est : $K_s\ (PbI_2) = [Pb^{2+}]_{éq} \cdot [I^-]^2_{éq} = 9,8 \cdot 10^{-9}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $PbI_2(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Pb^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $I^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (PbI_2) = [Pb^{2+}]_{éq} \cdot [I^-]^2_{éq} = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9,8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,35 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

Exprimons à présent la concentration de la solution de $PbI_2(aq)$ 2,30 $g \cdot L^{-1}$ en $mol \cdot L^{-1}$:

$$n_{PbI_2} = \frac{m_{PbI_2}}{M_{PbI_2}} = \frac{2,30\ g}{461,00\ g \cdot mol^{-1}} = 4,99 \cdot 10^{-3}\ mol$$

$$\rightarrow [PbI_2] = 4,99 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} > s\ (= 1,35 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1})$$

La solution de $PbI_2(aq)$ 2,30 $g \cdot L^{-1}$ est donc au-dessus de la saturation. La solution est sursaturée (**SS**).

→ La proposition **d)** est correcte.

7. **c.** L'équilibre de solubilité de $La(IO_3)_3$ est : $La(IO_3)_3(s) \rightleftharpoons La^{3+}(aq) + 3\ IO_3^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre à 25 °C est : $K_s\ (La(IO_3)_3) = [La^{3+}]_{éq} \cdot [IO_3^-]^3_{éq}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $La(IO_3)_3(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $La^{3+}(aq)$ et $3s$ moles d'ions $IO_3^-(aq)$. Lorsque l'équilibre de solubilité est atteint, les concentrations en ions $La^{3+}(aq)$ et $IO_3^-(aq)$ sont donc, respectivement, de s $mol \cdot L^{-1}$ et de $3s$ $mol \cdot L^{-1}$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (La(IO_3)_3) = [La^{3+}]_{éq} \cdot [IO_3^-]^3_{éq} = s \cdot (3s)^3 = 27 \cdot s^4$$

$$\rightarrow K_s\ (La(IO_3)_3) = 27 \times (7,26 \cdot 10^{-4})^4 = \mathbf{7,50 \cdot 10^{-12}}$$

8. **c.** Exprimons la solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4, en $mol \cdot L^{-1}$:

$$n_{Ag_2CrO_4} = \frac{m_{Ag_2CrO_4}}{M_{Ag_2CrO_4}} = \frac{8,3 \cdot 10^{-3}\ g}{331,74\ g \cdot mol^{-1}} = 2,50 \cdot 10^{-5}\ mol \text{ dans } 100\ mL$$

$$\rightarrow s\ (Ag_2CrO_4) = 2,50 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$$

L'équilibre de solubilité d'Ag_2CrO_4 est : $Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre à 25 °C est : $K_s\ (Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2_{éq} \cdot [CrO_4^{2-}]_{éq}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles d'$Ag_2CrO_4(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère $2s$ moles d'ions $Ag^+(aq)$ et s moles d'ions $CrO_4^{2-}(aq)$. Lorsque l'équilibre de solubilité est atteint, les concentrations en ions $Ag^+(aq)$ et $CrO_4^{2-}(aq)$ sont donc, respectivement, de $2s$ $mol \cdot L^{-1}$ et de s $mol \cdot L^{-1}$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2_{éq} \cdot [CrO_4^{2-}]_{éq} = (2s)^2 \cdot s = 4 \cdot s^3$$

$$\rightarrow K_s\ (Ag_2CrO_4) = 4 \times (2,50 \cdot 10^{-4})^3 = \mathbf{6,25 \cdot 10^{-11}}$$

9. **c.** En présence d'ions $Ag^+(aq)$ et d'ions carbonate aqueux, on peut former un précipité de carbonate d'argent, $Ag_2CO_3(s)$. L'équilibre de solubilité de ce composé est :



$$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

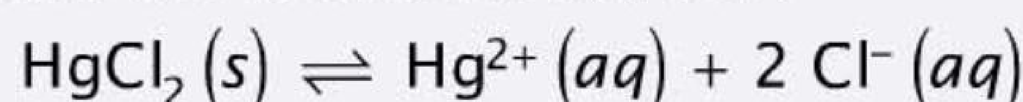
Le produit de solubilité, associé à cet équilibre, est : $K_s\ (Ag_2CO_3) = [Ag^+]^2_{éq} \cdot [CO_3^{2-}]_{éq}$

Dès lors, en présence d'une solution aqueuse contenant $5,5 \cdot 10^{-4}$ $mol \cdot L^{-1}$ en ions carbonate :

À 25 °C, $K_s\ (Ag_2CO_3) = 8,5 \cdot 10^{-12} = [Ag^+]^2 \times (5,5 \cdot 10^{-4}) \rightarrow [Ag^+] = \sqrt{\frac{8,5 \cdot 10^{-12}}{5,5 \cdot 10^{-4}}} = \mathbf{1,24 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}}$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

10. **d.** L'équilibre de solubilité du chlorure de mercure(II) est :



$$HgCl_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre est : $K_s\,(HgCl_2) = [Hg^{2+}]_{éq} \cdot [Cl^-]^2_{éq}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles d'$HgCl_2(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Hg^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $Cl^-(aq)$.

Dès lors, le produit de solubilité à 25 °C devient : $K_s\,(HgCl_2) = [Hg^{2+}]_{éq} \cdot [Cl^-]^2_{éq} = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3$

$$[Cl^-]_{éq} = 2s \rightarrow s = \frac{[Cl^-]_{éq}}{2} = \frac{3{,}24 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}}{2} = 1{,}62 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$$

Donc, $K_s\,(HgCl_2) = 4 \cdot s^3 = 4 \times (1{,}62 \cdot 10^{-2})^3 = \mathbf{1{,}70 \cdot 10^{-5}}$

11. **b.** La masse d'arséniate de bismuth(III) réellement dissoute est : 15,00 mg – 7,68 mg = 7,32 mg

$$n_{BiAsO_4} = \frac{m_{BiAsO_4}}{M_{BiAsO_4}} = \frac{7{,}32 \cdot 10^{-3}\ g}{347{,}9\ g \cdot mol^{-1}} = 2{,}10 \cdot 10^{-5}\ mol\ dans\ 1\ L \rightarrow s\,(BiAsO_4) = 2{,}10 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$

L'équilibre de solubilité de $BiAsO_4$ est : $BiAsO_4(s) \rightleftharpoons Bi^{3+}(aq) + AsO_4^{3-}(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre est : $K_s\,(BiAsO_4) = [Bi^{3+}]_{éq} \cdot [AsO_4^{3-}]_{éq}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $BiAsO_4(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Bi^{3+}(aq)$ et s moles d'ions $AsO_4^{3-}(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$K_s\,(BiAsO_4) = [Bi^{3+}]_{éq} \cdot [AsO_4{}^{3-}]_{éq} = s \cdot s = s^2 \rightarrow K_s\,(BiAsO_4) = (2{,}10 \cdot 10^{-5})^2 = \mathbf{4{,}43 \cdot 10^{-10}}$ à 25 °C

12. **c.** À 25 °C, 1 L de solution saturée contient 25,2 mg d'iodate de plomb(II).

$$n_{Pb(IO_3)_2} = \frac{m_{Pb(IO_3)_2}}{M_{Pb(IO_3)_2}} = \frac{25{,}2 \cdot 10^{-3}\ g}{557{,}00\ g \cdot mol^{-1}} = 4{,}52 \cdot 10^{-5}\ mol\ dans\ 1\ L \rightarrow s\,(Pb(IO_3)_2) = 4{,}52 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$

L'équilibre de solubilité de $Pb(IO_3)_2$ est : $Pb(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,IO_3^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre est : $K_s\,(Pb(IO_3)_2) = [Pb^{2+}]_{éq} \cdot [IO_3^-]^2_{éq}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité, si s moles de $Pb(IO_3)_2(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Pb^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $IO_3^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité à 25 °C devient :

$$K_s\,(Pb(IO_3)_2) = [Pb^{2+}]_{éq} \cdot [IO_3^-]^2_{éq} = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3$$
$$\rightarrow K_s\,(Pb(IO_3)_2) = 4 \times (4{,}52 \cdot 10^{-5})^3 = \mathbf{3{,}70 \cdot 10^{-13}}$$

13. **e.** L'équilibre de solubilité de l'iodure de mercure(I) est : $Hg_2I_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre à 25 °C est : $K_s\,(Hg_2I_2) = [Hg_2^{2+}]_{éq} \cdot [I^-]^2_{éq} = 5{,}2 \cdot 10^{-29}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Hg_2I_2(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Hg_2^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $I^-(aq)$.

Établissons un tableau d'avancement pour une solution aqueuse dans laquelle la concentration en ions iodure est de 0,005 $mol \cdot L^{-1}$:

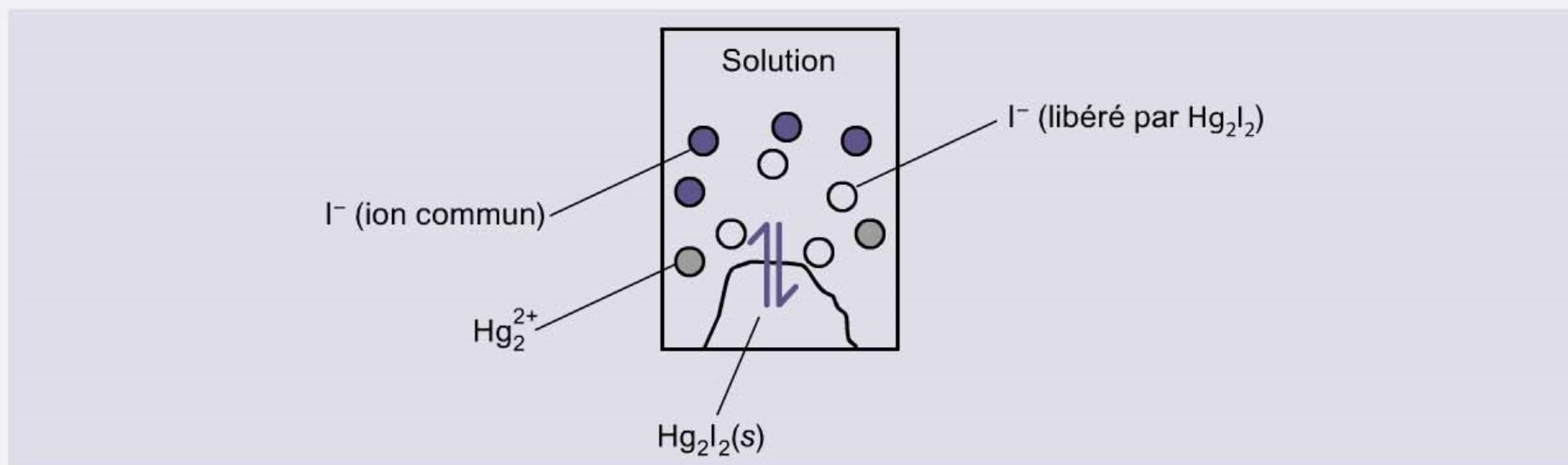
	$C_{Hg_2I_2(s)}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$C_{Hg_2^{2+}(aq)}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$C_{I^-(aq)}$ ($mol \cdot L^{-1}$)
Départ	Solide	–	0,005
À l'équilibre	Solide	s	$0{,}005 + 2s$



Conseil méthodologique

Pour construire ce tableau d'avancement, il faut visualiser la situation suivante : un récipient dans lequel un solide insoluble est plongé dans une solution contenant un ion commun. Le solide va établir, dans la solution qui le surmonte, une concentration en ses ions telle que le produit des concentrations soit égal au K_s. Dans la solution, il y aura donc l'ion commun et ceux libérés par le solide.

Copyright © 2017 Dunod.



Dès lors, le produit de solubilité à 25 °C devient :

$$K_s\ (Hg_2I_2) = 5{,}2 \cdot 10^{-29} = [Hg_2^{2+}]_{éq} \cdot [I^-]^2_{éq} = s \cdot (0{,}005 + 2s)^2$$

C'est-à-dire : $5{,}2 \cdot 10^{-29} = s \times [(0{,}005)^2 + 2 \times 0{,}005 \times 2s + (2s)^2]$

ou encore : $5{,}2 \cdot 10^{-29} = 2{,}5 \cdot 10^{-5} \times s + 0{,}02 \times s^2 + 4 \times s^3$

Il nous faudrait donc résoudre une équation du troisième degré !

Nous pouvons cependant considérer que le nombre d'ions iodure libérés par $Hg_2I_2(s)$ est très faible et négligeable devant le nombre d'ions iodure de départ.

L'expression $K_s\ (Hg_2I_2) = 5{,}2 \cdot 10^{-29} = s \cdot (0{,}005 + 2s)^2$ peut donc se simplifier en :

$$K_s\ (Hg_2I_2) = 5{,}2 \cdot 10^{-29} = s \times (0{,}005)^2 = 2{,}5 \cdot 10^{-5} \times s \rightarrow s = \mathbf{2{,}08 \cdot 10^{-24}\ mol \cdot L^{-1}}$$

Force est de constater que l'approximation effectuée est justifiée puisque :

$$2s = 4{,}16 \cdot 10^{-24}\ mol \cdot L^{-1} <<< [I^-]_{initiale} = 0{,}005\ mol \cdot L^{-1}$$

De manière générale, on considérera que la concentration en ions libérés par un précipité peut être négligée devant une concentration en ions commun au départ si : $s < 5$ % de la concentration en ions communs au départ. Cette simplification se fonde sur une règle, appelée **règle des 5 %** (voir fiche 4).

14. **e.** a) L'équilibre de solubilité de $Fe(OH)_3$ dans l'eau pure est : $Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre est : $K_s\ (Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]^3_{éq}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Fe(OH)_3(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Fe^{3+}(aq)$ et $3s$ moles d'ions $OH^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]^3_{éq} = s \cdot (3s)^3 = 27 \cdot s^4$$

$$\rightarrow \text{Dans l'eau pure, à 25 °C, } s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{2{,}8 \cdot 10^{-39}}{27}} = 1{,}01 \cdot 10^{-10}\ mol \cdot L^{-1}$$

→ La proposition a) est fausse.

b) Pour déterminer la solubilité de l'hydroxyde de fer(III) dans une solution contenant des ions $Fe^{3+}(aq)$, établissons un tableau d'avancement :

	$C_{Fe(OH)_3(s)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{Fe^{3+}(aq)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{OH^-(aq)}$ (mol · L⁻¹)
Départ	Solide	0,01	–
À l'équilibre	Solide	0,01 + s	$3s$

Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]^3_{éq} = (0{,}01 + s) \cdot (3s)^3$$

Cette équation peut se simplifier en considérant que le nombre d'ions $Fe^{3+}(aq)$ libérés par $Fe(OH)_3(s)$ en présence d'ions communs est très faible et négligeable devant le nombre d'ions $Fe^{3+}(aq)$ de départ.

Dès lors, il vient : $K_s\ (Fe(OH)_3) = 2{,}8 \cdot 10^{-39} = 0{,}01 \times 27s^3$ à 25 °C

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$\rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{0,27}} = \sqrt[3]{\frac{2,8 \cdot 10^{-39}}{0,27}} = 2,18 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La simplification effectuée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$s < 5\ \% \text{ de } 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ (= 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

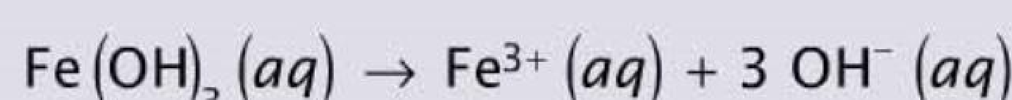
→ La proposition b) est fausse.

c) Pour déterminer la solubilité de l'hydroxyde de fer(III) dans une solution contenant des ions $OH^-(aq)$, établissons un tableau d'avancement :

	$C_{Fe(OH)_3(s)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{Fe^{3+}(aq)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{OH^-(aq)}$ (mol · L⁻¹)
Départ	Solide	–	0,025
À l'équilibre	Solide	s	$0,025 + 3s$

 **Conseil méthodologique**

Attention : l'hydroxyde de fer(III) se dissocie selon :



$$Fe(OH)_3(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$$

Par conséquent, la concentration en ions $OH^-(aq)$ est le triple de celle de $Fe(OH)_3(aq)$.

Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_S\ (Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]^3_{éq} = s \cdot (0,025 + 3s)^3$$

Cette équation peut se simplifier en considérant que le nombre d'ions $OH^-(aq)$ libérés par $Fe(OH)_3(s)$ est très faible et négligeable devant le nombre d'ions $OH^-(aq)$ de départ.

Dès lors, il vient : $K_S\ (Fe(OH)_3) = 2,8 \cdot 10^{-39} = s \times (0,025)^3$

$$\rightarrow s = \frac{K_S}{(0,025)^3} = \frac{2,8 \cdot 10^{-39}}{1,56 \cdot 10^{-5}} = 1,79 \cdot 10^{-34} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La simplification effectuée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$3s < 5\ \% \text{ de } 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ (= 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

→ La proposition c) est fausse.

d) Pour déterminer la solubilité de l'hydroxyde de fer(III) dans une solution contenant des ions $OH^-(aq)$, établissons un tableau d'avancement :

	$C_{Fe(OH)_3(s)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{Fe^{3+}(aq)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{OH^-(aq)}$ (mol · L⁻¹)
Départ	Solide	–	$0,05 \times 2$
À l'équilibre	Solide	s	$0,10 + 3s$

Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_S\ (Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]^3_{éq} = s \cdot (0,10 + 3s)^3$$

Cette équation peut se simplifier en considérant que le nombre d'ions $OH^-(aq)$ libérés par $Fe(OH)_3(s)$ est très faible et négligeable devant le nombre d'ions $OH^-(aq)$ de départ.

Dès lors, il vient : $K_S\ (Fe(OH)_3) = 2,8 \cdot 10^{-39} = s \times (0,1)^3$

$$\rightarrow s = \frac{K_S}{(0,10)^3} = \frac{2,8 \cdot 10^{-39}}{0,001} = 2,80 \cdot 10^{-36} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La simplification effectuée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$3s < 5\ \% \text{ de } 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ (= 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

→ La proposition d) est fausse.

→ La proposition **e)** est correcte.

Copyright © 2017 Dunod.

15. **b.** Calculons tout d'abord la quantité de matière de $PbI_2(s)$ dissoute dans 200 mL d'eau pure.

L'équilibre de solubilité de PbI_2 est : $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre à 25 °C est : $K_s\,(PbI_2) = [Pb^{2+}]_{éq} \cdot [I^-]^2_{éq} = 9{,}8 \cdot 10^{-9}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si *s* moles de $PbI_2(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère *s* moles d'ions $Pb^{2+}(aq)$ et 2*s* moles d'ions $I^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\,(PbI_2) = [Pb^{2+}]_{éq} \cdot [I^-]^2_{éq} = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3$$

→ Dans l'eau pure, $s = \sqrt[3]{\dfrac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\dfrac{9{,}8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1{,}35 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

→ Dans 200 mL d'eau pure, on peut solubiliser : $1{,}35 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 200 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 2{,}70 \cdot 10^{-4}$ mol

Calculons à présent la solubilité de l'iodure de plomb(II) dans une solution aqueuse contenant des ions iodure. Pour cela, effectuons un tableau d'avancement :

	$C_{PbI_2(s)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{Pb^{2+}(aq)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{I^-(aq)}$ (mol · L⁻¹)
Départ	Solide	–	0,01
À l'équilibre	Solide	*s*	0,01 + 2*s*

Dès lors, le produit de solubilité de l'iodure de plomb(II) devient :

$$K_s\,(PbI_2) = [Pb^{2+}]_{éq} \cdot [I^-]^2_{éq} = s \cdot (0{,}01 + 2s)^2$$

Cette équation peut se simplifier en considérant que le nombre d'ions I^- libérés par $PbI_2(s)$ en solution aqueuse est très faible et négligeable devant le nombre d'ions I^- de départ.

Dès lors, il vient : $K_s\,(PbI_2) = s \times (0{,}01)^2 = s \times 1 \cdot 10^{-4}$

$$\rightarrow s = \frac{K_s}{1 \cdot 10^{-4}} = \frac{9{,}8 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 10^{-4}} = 9{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La simplification effectuée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$2s < 5\ \%\ \text{de}\ 0{,}01\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ (= 5{,}0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

Si on peut solubiliser $9{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol de PbI_2 dans 1 L de solution d'iodure de sodium, on va solubiliser $2{,}70 \cdot 10^{-4}$ mol de PbI_2 dans $\dfrac{1}{9{,}8 \cdot 10^{-5}} \times 2{,}70 \cdot 10^{-4}$ L de solution d'iodure de sodium, soit dans 2,76 L.

→ La proposition **b)** est correcte.

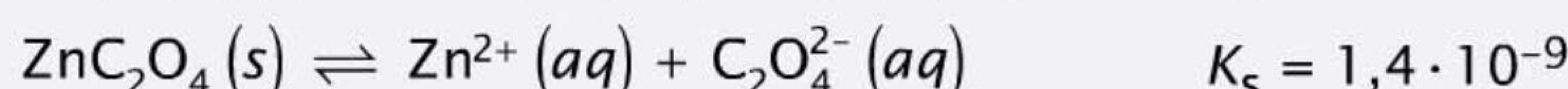
16. **d.** Les précipités possibles sont CdC_2O_4, $Ag_2C_2O_4$ et ZnC_2O_4. Les équilibres de solubilité associés à ces composés sont donc :



$CdC_2O_4(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$ $\qquad K_s = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$



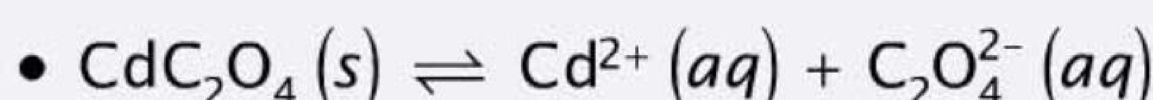
$Ag_2C_2O_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^{+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$ $\qquad K_s = 5{,}4 \cdot 10^{-12}$



$ZnC_2O_4(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$ $\qquad K_s = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$

Pour prévoir la formation d'un précipité, il faut comparer le quotient réactionnel Q_s au produit de solubilité K_s. Il y aura précipitation si $Q_s > K_s$ (voir fiche 6).

Déterminons le quotient réactionnel Q_s pour chaque composé.



- $CdC_2O_4(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$

$$Q_s\,(CdC_2O_4) = [Cd^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]$$

$n_{Cd^{2+}} = C_{Cd^{2+}} \cdot V_{Cd^{2+}} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0{,}10\ \text{L} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol

$$\rightarrow [Cd^{2+}] = \frac{n_{Cd^{2+}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}}{(100{,}0 + 5{,}00) \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 1{,}43 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$n_{C_2O_4^{2-}} = C_{C_2O_4^{2-}} \cdot V_{C_2O_4^{2-}} = 12{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 5{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 6{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol

$$\rightarrow [C_2O_4^{2-}] = \frac{n_{C_2O_4^{2-}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{6{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}}{(100{,}0 + 5{,}00) \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 5{,}71 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Dès lors, $Q_s\ (CdC_2O_4) = [Cd^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = (1{,}43 \cdot 10^{-3}) \times (5{,}71 \cdot 10^{-4}) = 8{,}2 \cdot 10^{-7}$

$Q_s\ (CdC_2O_4) = 8{,}2 \cdot 10^{-7} > K_s\ (CdC_2O_4) = 1{,}4 \cdot 10^{-8} \rightarrow$ précipitation de l'oxalate de cadmium



- $Ag_2C_2O_4\ (s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+\ (aq) + C_2O_4^{2-}\ (aq)$

$$Q_s\ (Ag_2C_2O_4) = [Ag^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]$$

$n_{Ag^+} = C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \times 0{,}10\ L = 1{,}5 \cdot 10^{-4}\ mol$

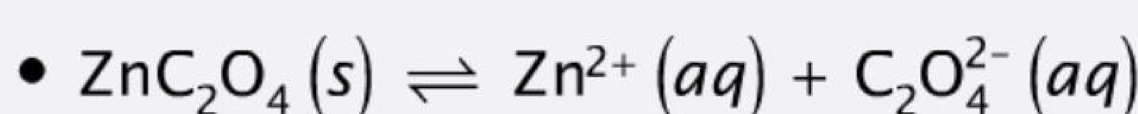
$$\rightarrow [Ag^+] = \frac{n_{Ag^+}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-4}\ mol}{(100{,}0 + 5{,}00) \cdot 10^{-3}\ L} = 1{,}43 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

$n_{C_2O_4^{2-}} = C_{C_2O_4^{2-}} \cdot V_{C_2O_4^{2-}} = 6{,}0 \cdot 10^{-5}\ mol$

$$\rightarrow [C_2O_4^{2-}] = \frac{n_{C_2O_4^{2-}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{6{,}0 \cdot 10^{-5}\ mol}{(100{,}0 + 5{,}00) \cdot 10^{-3}\ L} = 5{,}71 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$$

Dès lors, $Q_s\ (Ag_2C_2O_4) = [Ag^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}] = (1{,}43 \cdot 10^{-3})^2 \times (5{,}71 \cdot 10^{-4}) = 1{,}2 \cdot 10^{-9}$

$Q_s\ (Ag_2C_2O_4) = 1{,}2 \cdot 10^{-9} > K_s\ (Ag_2C_2O_4) = 5{,}4 \cdot 10^{-12} \rightarrow$ précipitation de l'oxalate d'argent



- $ZnC_2O_4\ (s) \rightleftharpoons Zn^{2+}\ (aq) + C_2O_4^{2-}\ (aq)$

$$Q_s\ (ZnC_2O_4) = [Zn^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]$$

$n_{Zn^{2+}} = C_{Zn^{2+}} \cdot V_{Zn^{2+}} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \times 0{,}10\ L = 1{,}5 \cdot 10^{-4}\ mol$

$$\rightarrow [Zn^{2+}] = \frac{n_{Zn^{2+}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-4}\ mol}{(100{,}0 + 5{,}00) \cdot 10^{-3}\ L} = 1{,}43 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

$n_{C_2O_4^{2-}} = C_{C_2O_4^{2-}} \cdot V_{C_2O_4^{2-}} = 6{,}0 \cdot 10^{-5}\ mol$

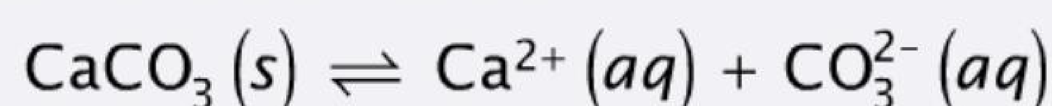
$$\rightarrow [C_2O_4^{2-}] = \frac{n_{C_2O_4^{2-}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{6{,}0 \cdot 10^{-5}\ mol}{(100{,}0 + 5{,}00) \cdot 10^{-3}\ L} = 5{,}71 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$$

Dès lors, $Q_s\ (ZnC_2O_4) = [Zn^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = (1{,}43 \cdot 10^{-3}) \times (5{,}71 \cdot 10^{-4}) = 8{,}2 \cdot 10^{-7}$

$Q_s\ (ZnC_2O_4) = 8{,}2 \cdot 10^{-7} > K_s\ (ZnC_2O_4) = 1{,}4 \cdot 10^{-9} \rightarrow$ précipitation de l'oxalate de zinc.

$\rightarrow$ La proposition **d)** est correcte.

17. **e.** L'équilibre de solubilité du carbonate de calcium est :



$$CaCO_3\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (aq) + CO_3^{2-}\ (aq)$$

À cet équilibre est associé un produit de solubilité, K_s, à 25 °C.

Ce produit de solubilité étant une constante d'équilibre, elle dépend de la température :

$$K_s = cste \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^0_{sol}}{R \cdot T}\right)$$

Si on linéarise cette équation, on obtient : $\ln \frac{K_s(T_1)}{K_s(T_2)} = \frac{-\Delta H^0_{sol}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

À 25 °C, le produit de solubilité du carbonate de calcium vaut $K_s = 3{,}4 \cdot 10^{-9}$ (voir table 8 des tables de constantes).

Calculons le produit de solubilité du carbonate de calcium à 5 °C.

Le produit de solubilité associé à l'équilibre de solubilité de $CaCO_3(s)$ est :

$$K_s\ (CaCO_3) = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [CO_3^{2-}]_{éq}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si *s* moles de $CaCO_3(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère *s* moles d'ions $Ca^{2+}(aq)$ et *s* moles d'ions $CO_3^{2-}(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (CaCO_3) = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [CO_3^{2-}]_{éq} = s \cdot s = s^2$$

$\rightarrow$ Dans l'eau pure, à 5 °C, $K_s = (2{,}2 \cdot 10^{-3})^2 = 4{,}8 \cdot 10^{-6}$

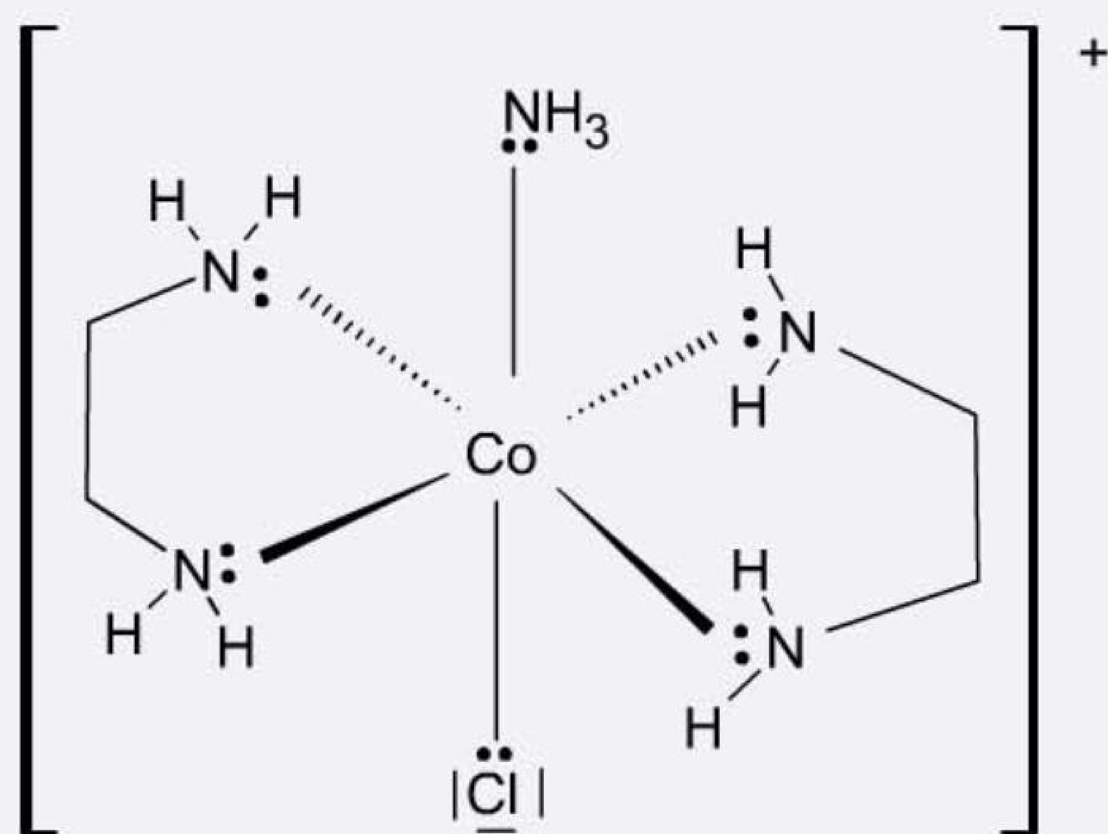
Dès lors la relation $\ln \frac{K_s(T_1)}{K_s(T_2)} = \frac{-\Delta H^0_{sol}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ devient :

Copyright © 2017 Dunod.

$$\ln\frac{3{,}4\cdot 10^{-9}}{4{,}8\cdot 10^{-6}}=\frac{-\Delta H^0_{sol}}{8{,}314}\times\left(\frac{1}{298{,}15}-\frac{1}{278{,}15}\right)\rightarrow \Delta H^o{}_{sol}=-250{,}03\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

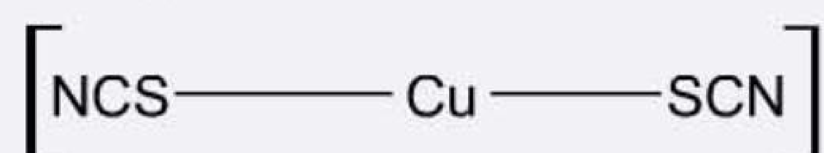
Il s'agit d'une réaction exothermique. Cela signifie que la solubilité diminue quand la température augmente.

18. **d.** L'éthylène diamine $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (en) est un ligand bidenté. NH_3 et Cl^- sont des ligands monodentés. Dans le complexe $[Co(en)_2NH_3Cl]^+$, l'ion Co^{2+} va donc être entouré de deux ligands bidentés et de deux ligands monodentés (voir fiche 9). Le nombre de coordination du complexe est donc de **6** : 2 × 1 (2 ligands monodentés) + 2 × 2 (2 ligands bidentés). Ce nombre de coordination, ou indice de coordination, fixe la géométrie du complexe formé. Dans le cas où la coordinance est de 6, la géométrie du complexe est octaédrique :



L'hybridation permettant une géométrie octaédrique est ***sp*³*d*²**.[1]

19. **c.** Dans l'ion complexe $[Cu(SCN)_2]$, le cation central est entouré de 2 ligands monodentés. Le nombre de coordination est donc de 2 et la géométrie du complexe est **linéaire** :



Comme chaque ligand thiocyanate est négativement chargé (SCN^-) et que la charge globale est nulle, le cation central est l'ion Cu^{2+}.

La configuration électronique du cuivre ($Z = 29$) étant $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^{10}$,[1] la configuration électronique de l'ion Cu^{2+} est $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^0\ 3d^9}$.

20. **b.** Lorsque des ions Ag^+ réagissent avec une solution aqueuse de NH_3, il se forme un ion complexe diammineargent : $Ag^+(aq) + 2\ NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(aq)$. Cet équilibre est caractérisé par une constante de formation du complexe : $K_f=\dfrac{[\text{Complexe}]_{éq}}{[Ag^+]_{éq}\cdot[NH_3]^2_{éq}}=1{,}6\cdot 10^7$

Établissons un tableau d'avancement : au départ, la concentration en ions Ag^+ est de 0,100 mol·L⁻¹ ; à l'équilibre, elle doit être de $5{,}00\cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹.

	$C_{Ag^+(aq)}$ (mol·L⁻¹)	$C_{NH_3(aq)}$ (mol·L⁻¹)	$C_{[Ag(NH_3)_2]^+(aq)}$ (mol·L⁻¹)
Départ	0,100	C	–
À l'équilibre	$0{,}100 - x = 5{,}00\cdot 10^{-6}$ → $x = 0{,}099995$	$C - 2x$	x

$$K_f=\frac{[\text{Complexe}]_{éq}}{[Ag^+]_{éq}\cdot[NH_3]^2_{éq}}=1{,}6\cdot 10^7=\frac{x}{(0{,}100-x)\times(C-2x)^2}=\frac{0{,}099995}{(5{,}00\cdot 10^{-6})\times(C-0{,}19999)^2}$$

$$\rightarrow C-0{,}19999=\sqrt{\frac{0{,}099995}{(5{,}00\cdot 10^{-6})\times 1{,}6\cdot 10^7}}\rightarrow C=\mathbf{0{,}235\ mol\cdot L^{-1}}$$

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

21. **d.** a) Lorsqu'on fait réagir des ions Fe^{3+} avec une solution aqueuse de thiocyanate de sodium, on forme l'ion complexe thiocyanato-*S*-fer(III) : $Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq)$

Cet équilibre est caractérisé par une constante de formation du complexe :

$$K_f = \frac{\left[[Fe(SCN)]^{2+}\right]_{éq}}{[Fe^{3+}]_{éq} \cdot [SCN^-]_{éq}} = 8{,}9 \cdot 10^2 \text{ (voir table 9 des tables de constantes)}$$

Au départ, $n_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{3+}} \cdot V_{Fe^{3+}} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \times 10{,}0 \cdot 10^{-3}\ L = 1{,}0 \cdot 10^{-5}\ mol$

$n_{SCN^-} = C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-} = 0{,}200\ mol \cdot L^{-1} \times 5{,}0 \cdot 10^{-3}\ L = 0{,}001\ mol$

Établissons un tableau d'avancement pour déterminer les quantités de matière des différentes espèces à l'équilibre :

	$n_{Fe^{3+}(aq)}$ (mol)	$n_{SCN^-(aq)}$ (mol)	$n_{[Fe(SCN)]^{2+}(aq)}$ (mol)
Départ	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	–
À l'équilibre	$1{,}0 \cdot 10^{-5} - x$	$1{,}0 \cdot 10^{-3} - x$	x

$\rightarrow [Fe^{3+}]_{éq} = \dfrac{n_{Fe^{3+}}}{V_{\text{total de solution}}} = \dfrac{1{,}0 \cdot 10^{-5} - x}{15{,}0 \cdot 10^{-3}}$; $[SCN^-]_{éq} = \dfrac{n_{SCN}}{V_{\text{total de solution}}} = \dfrac{1{,}0 \cdot 10^{-3} - x}{15{,}0 \cdot 10^{-3}}$

et $\left[[Fe(SCN)]^{2+}\right]_{éq} = \dfrac{n_{[Fe(SCN)]^{2+}}}{V_{\text{total de solution}}} = \dfrac{x}{15{,}0 \cdot 10^{-3}}$

$$K_f = \frac{\left[[Fe(SCN)]^{2+}\right]_{éq}}{[Fe^{3+}]_{éq} \cdot [SCN^-]_{éq}} = 8{,}9 \cdot 10^2 = \frac{\dfrac{x}{15{,}0 \cdot 10^{-3}}}{\left(\dfrac{1{,}0 \cdot 10^{-5} - x}{15{,}0 \cdot 10^{-3}}\right) \times \left(\dfrac{1{,}0 \cdot 10^{-3} - x}{15{,}0 \cdot 10^{-3}}\right)}$$

L'équation à résoudre est donc : $8{,}9 \cdot 10^2 = \dfrac{x \times 0{,}015}{(1{,}0 \cdot 10^{-5} - x) \times (1{,}0 \cdot 10^{-3} - x)}$

$\rightarrow 890\,x^2 - 0{,}914\,x + 8{,}9 \cdot 10^{-6} = 0$

x peut prendre deux valeurs : $9{,}83 \cdot 10^{-6}$ et $1{,}02 \cdot 10^{-3}$ (à rejeter car $> n_i = 0{,}001$ mol)

Donc, $[Fe^{3+}]_{éq} = \dfrac{1{,}0 \cdot 10^{-5} - x}{15{,}0 \cdot 10^{-3}} = \dfrac{1{,}0 \cdot 10^{-5} - 9{,}83 \cdot 10^{-6}}{15{,}0 \cdot 10^{-3}} = 1{,}12 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$

→ La proposition a) est fausse.

$$\left[[Fe(SCN)]^{2+}\right]_{éq} = \frac{x}{15{,}0 \cdot 10^{-3}} = \frac{9{,}83 \cdot 10^{-6}}{15{,}0 \cdot 10^{-3}} = 6{,}56 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$$

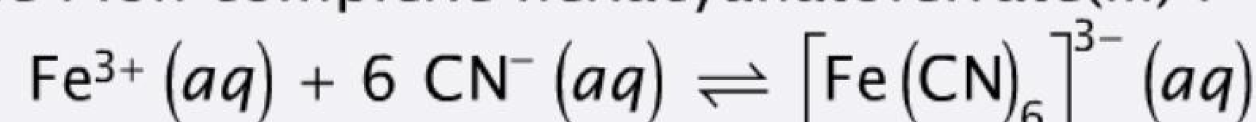
→ La proposition b) est fausse.

c) Si du cyanure de sodium est ajouté au mélange obtenu lorsque l'équilibre de complexation est atteint, deux équilibres entrent en compétition :

- l'équilibre de dissociation de l'ion complexe : $[Fe(SCN)]^{2+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq)$

Cet équilibre est caractérisé par une constante de dissociation : $K_d = \dfrac{1}{K_f\left([Fe(SCN)]^{2+}\right)} = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$

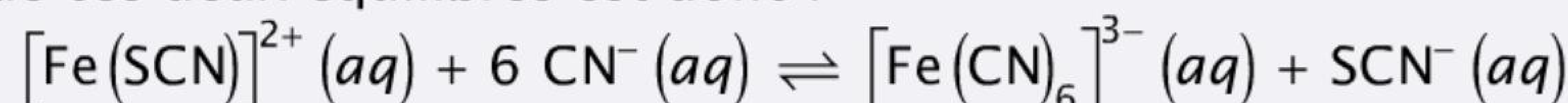
- l'équilibre de formation de l'ion complexe hexacyanatoferrate(III) :



$$Fe^{3+}(aq) + 6\ CN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}(aq)$$

Cet équilibre est caractérisé par une constante de formation du complexe : $K_f = 1{,}0 \cdot 10^{31}$ (voir table 9 des tables de constantes).

L'équation bilan de ces deux équilibres est donc :



$$[Fe(SCN)]^{2+}(aq) + 6\ CN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + SCN^-(aq)$$

Copyright © 2017 Dunod.

La constante de cet équilibre vaut : $K_{éq} = K_d \cdot K_f = 1{,}12 \cdot 10^{-3} \times 1{,}0 \cdot 10^{31} = 1{,}1 \cdot 10^{28}$

La constante d'équilibre étant très élevée, la réaction peut être considérée comme complète.

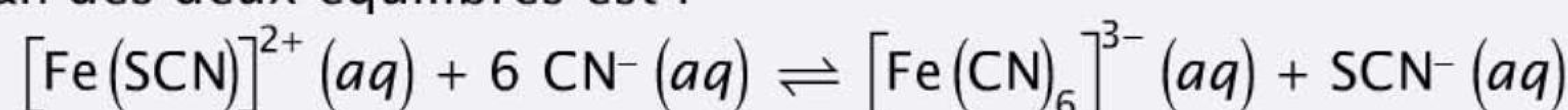
Lorsque le premier équilibre de complexation a été atteint, on a formé $9{,}83 \cdot 10^{-6}$ mol d'ions complexes $[Fe(SCN)]^{2+}$. Or, d'après l'équation bilan des deux équilibres :

$$n_{NaCN} = 6 \cdot n_{[Fe(SCN)]^{2+}} \rightarrow n_{NaCN} = 6 \times 9{,}83 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} = 5{,}9 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}$$

→ La proposition c) est fausse.

d) Lorsque le premier équilibre de complexation a été atteint, $9{,}83 \cdot 10^{-6}$ mol de complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ se sont formées et il restait : $n_{SCN} = 1 \cdot 10^{-3} - x = 1 \cdot 10^{-3} - 9{,}83 \cdot 10^{-6} = 9{,}9 \cdot 10^{-4}$ mol

Or, l'équation bilan des deux équilibres est :



$$\left[Fe(SCN)\right]^{2+}(aq) + 6\ CN^{-}(aq) \rightleftharpoons \left[Fe(CN)_6\right]^{3-}(aq) + SCN^{-}(aq)$$

	$n_{[Fe(SCN)]^{2+}(aq)}$ (mol)	$n_{CN^{-}(aq)}$ (mol)	$n_{[Fe(CN_6)]^{3-}(aq)}$ (mol)	$n_{SCN^{-}(aq)}$ (mol)
Départ	$9{,}83 \cdot 10^{-6}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	–	$9{,}9 \cdot 10^{-4}$
À l'équilibre	~ 0	$1{,}00 \cdot 10^{-4} - 6 \times 9{,}83 \cdot 10^{-6} = 4{,}10 \cdot 10^{-5}$	$9{,}83 \cdot 10^{-6}$	$9{,}9 \cdot 10^{-4} + 9{,}83 \cdot 10^{-6} = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$

Donc, $\left[SCN^{-}\right]_{éq} = \dfrac{1{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{15{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = \mathbf{6{,}67 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}}$

→ La proposition **d)** est correcte.

→ La proposition e) est fausse.

22. **e.** a) La réaction qui se déroule lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de nitrate d'argent et de chromate de sodium est une réaction de précipitation du chromate d'argent :



$$2\ AgNO_3(aq) + Na_2CrO_4(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4(s) + 2\ NaNO_3(aq)$$

Au départ, $n_{AgNO_3} = C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} = 0{,}030\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 30{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 9 \cdot 10^{-4}$ mol

et $n_{Na_2CrO_4} = C_{Na_2CrO_4} \cdot V_{Na_2CrO_4} = 0{,}020\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 0{,}001$ mol



Conseil méthodologique

Pour pouvoir comparer les quantités de réactif et trouver le réactif limitant, les quantités de matière sont rapportées à 1 mole. Pour l'équation générale a A + b B → c C + d D :

$$\frac{1}{a} n_A = \frac{1}{b} n_B = \frac{1}{c} n_C = \frac{1}{d} n_D$$

Le réactif limitant est donc le nitrate d'argent.

$$n_{Ag_2CrO_4} = \frac{1}{2}\, n_{AgNO_3} = 4{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}$$

$$m_{Ag_2CrO_4} = n_{Ag_2CrO_4} \cdot M_{Ag_2CrO_4} = 4{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \times 331{,}74\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}149\ \text{g} = 149\ \text{mg}$$

→ La proposition a) est fausse.

b) Le quotient réactionnel de la réaction de précipitation du chromate d'argent est :

$$Q_s\,(Ag_2CrO_4) = [Ag^{+}]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$$

$n_{Ag^{+}} = n_{AgNO_3} = 9 \cdot 10^{-4}$ mol ; $n_{CrO_4^{2-}} = n_{Na_2CrO_4} = 0{,}001$ mol

et $V_{\text{total de solution}} = 50{,}0\ \text{mL} + 30{,}0\ \text{mL} = 80{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L}$

$$\rightarrow \left[Ag^{+}\right] = \frac{n_{Ag^{+}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{9 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}}{80{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 1{,}125 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\rightarrow \left[CrO_4^{2-}\right] = \frac{n_{CrO_4^{2-}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{0{,}001\ \text{mol}}{80{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 1{,}250 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dès lors, $Q_s\,(Ag_2CrO_4) = [Ag^{+}]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (1{,}125 \cdot 10^{-2})^2 \times (1{,}250 \cdot 10^{-2}) = 1{,}58 \cdot 10^{-6}$

→ La proposition b) est fausse.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

c) Commençons par considérer la réaction comme totale : $2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$

	$n_{Ag^+(aq)}$ (mol)	$n_{CrO_4^{2-}(aq)}$ (mol)	$n_{Ag_2CrO_4(s)}$ (mol)
Départ	$9 \cdot 10^{-4}$	0,001	–
Après réaction	~ 0	$0{,}001 - 2 \times 9 \cdot 10^{-4} = 5{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2 \times 9 \cdot 10^{-4} = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$

Il y a un excès d'ions chromate dans la solution → effet d'ions communs.

$$C_{CrO_4^{2-}} = \frac{n_{CrO_4^{2-}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{5{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}}{80{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 6{,}88 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour déterminer les concentrations des différentes espèces lorsque l'équilibre de solubilité $Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$ est atteint, établissons un second tableau d'avancement :

	$C_{Ag_2CrO_4(s)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{Ag^+(aq)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{CrO_4^{2-}(aq)}$ (mol · L⁻¹)
Départ	Solide	~ 0	$6{,}88 \cdot 10^{-3}$
À l'équilibre	Solide	$2s$	$6{,}88 \cdot 10^{-3} + s$

Dès lors, le produit de solubilité du chromate d'argent devient :

$$K_s\ (Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2_{éq} \cdot [CrO_4^{2-}]_{éq} = (2s)^2 \cdot (6{,}88 \cdot 10^{-3} + s)$$

Cette équation peut se simplifier en considérant que le nombre d'ions $CrO_4^{2-}(aq)$ libérés par $Ag_2CrO_4(s)$ est très faible et négligeable devant le nombre d'ions $CrO_4^{2-}(aq)$ de départ.

Dès lors, il vient : $K_s\ (Ag_2CrO_4) = 4s^2 \times (6{,}88 \cdot 10^{-3})$

$$\rightarrow s = \sqrt{\frac{K_s}{4 \times 6{,}88 \cdot 10^{-3}}} = \sqrt{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{4 \times 6{,}88 \cdot 10^{-3}}} = 6{,}32 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La simplification effectuée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$s < 5\ \%\ \text{de}\ 6{,}88 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ (= 3{,}44 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

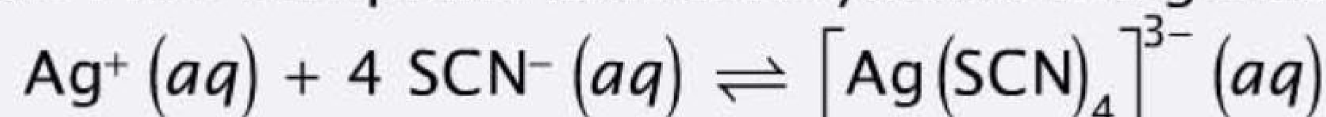
→ La proposition c) est fausse.

d) Lorsqu'on ajoute du thiocyanate de sodium à du chromate d'argent, deux équilibres entrent en compétition :

- l'équilibre de solubilité du chromate d'argent : $Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$

Cet équilibre est caractérisé par le produit de solubilité d'$Ag_2CrO_4(s)$ à 25 °C : $K_s = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$ (voir table 8 des tables de constantes) ;

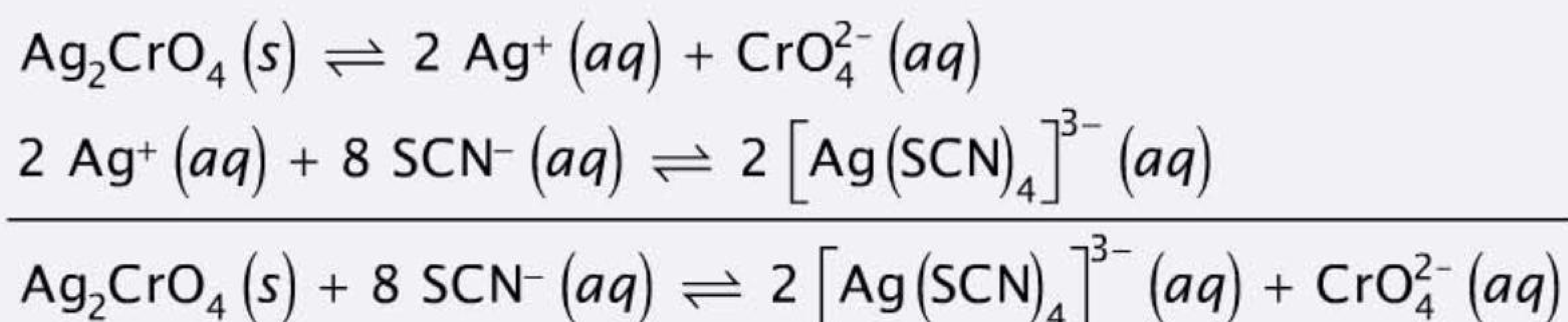
- l'équilibre de formation de l'ion complexe tétrathiocyanato-*S*-argentate :



$$Ag^+(aq) + 4\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Ag(SCN)_4]^{3-}(aq)$$

Cet équilibre est caractérisé par une constante de formation du complexe : $K_f = 1{,}2 \cdot 10^{10}$ (voir table 9 des tables de constantes).

En combinant ces deux équilibres (en multipliant la deuxième équation par 2 puisque 2 ions $Ag^+(aq)$ sont libérés lors de la dissolution d'une mole de chromate d'argent), on obtient l'équation globale suivante :



$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$
$$2\ Ag^+(aq) + 8\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons 2\,[Ag(SCN)_4]^{3-}(aq)$$
$$Ag_2CrO_4(s) + 8\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons 2\,[Ag(SCN)_4]^{3-}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$



Conseil méthodologique

Lorsqu'on multiplie les coefficients stœchiométriques par un facteur *n*, on élève la constante d'équilibre à la puissance *n*.

Lorsqu'on additionne les équilibres de réactions individuelles afin d'obtenir une équation globale, on multiplie les constantes d'équilibre afin d'obtenir la constante d'équilibre de la réaction globale.

Copyright © 2017 Dunod.

La constante de cet équilibre vaut : $K_{éq} = K_s \cdot (K_f)^2 = 1{,}1 \cdot 10^{-12} \times (1{,}2 \cdot 10^{10})^2 = 1{,}6 \cdot 10^8$

La constante d'équilibre étant très élevée, la réaction peut être considérée comme complète.

$$\frac{1}{8} n_{NaSCN} = n_{Ag_2CrO_4} \rightarrow n_{NaSCN} = 8 \cdot \frac{m_{Ag_2CrO_4}}{M_{Ag_2CrO_4}} = 8 \times \frac{0{,}149 \text{ g}}{331{,}74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}0036 \text{ mol}$$

$$m_{NaSCN} = n_{NaSCN} \cdot M_{NaSCN} = 0{,}0036 \text{ mol} \times 81{,}07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}292 \text{ g}$$

→ Il faut donc 292 mg de NaSCN pour dissoudre le précipité d'Ag_2CrO_4.

→ La proposition d) est fausse.

→ La proposition **e)** est correcte.

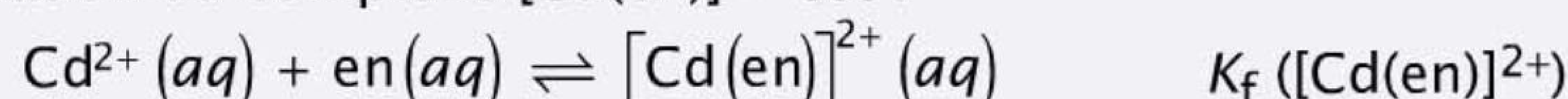
23. **e.** Écrivons les équilibres associés à la précipitation de $Cd_3(PO_4)_2(s)$ et à la formation de l'ion complexe $[Cd(en)]^{2+}(aq)$.

L'équilibre de solubilité du phosphate de cadmium est :



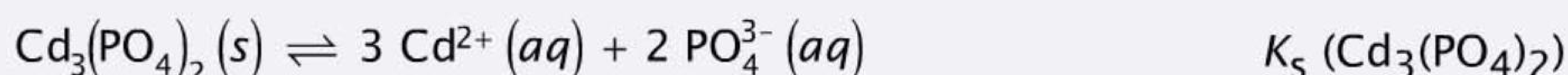
$$Cd_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\ Cd^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq) \qquad K_s\ (Cd_3(PO_4)_2)$$

L'équilibre de formation du complexe $[Cd(en)]^{2+}$ est :

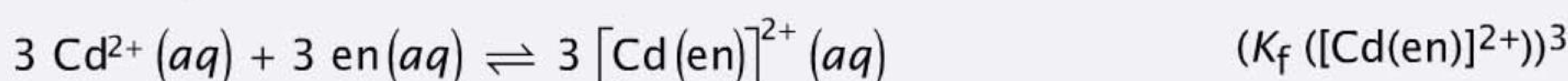


$$Cd^{2+}(aq) + en(aq) \rightleftharpoons [Cd(en)]^{2+}(aq) \qquad K_f\ ([Cd(en)]^{2+})$$

En combinant ces deux équations (en multipliant le deuxième équilibre par 3 puisque 3 ions $Cd^{2+}(aq)$ sont libérés lors de la dissolution d'une mole de phosphate de cadmium), on obtient l'équilibre réactionnel entre le phosphate de cadmium et l'éthylène diamine :



$$Cd_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\ Cd^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq) \qquad K_s\ (Cd_3(PO_4)_2)$$



$$3\ Cd^{2+}(aq) + 3\ en(aq) \rightleftharpoons 3\ [Cd(en)]^{2+}(aq) \qquad (K_f\ ([Cd(en)]^{2+}))^3$$



$$Cd_3(PO_4)_2(s) + 3\ en(aq) \rightleftharpoons 3\ [Cd(en)]^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq) \qquad K_{éq}$$

La constante associée à cet équilibre est $K_{éq} = K_s\ (Cd_3(PO_4)_2) \cdot (K_f\ ([Cd(en)]^{2+}))^3$

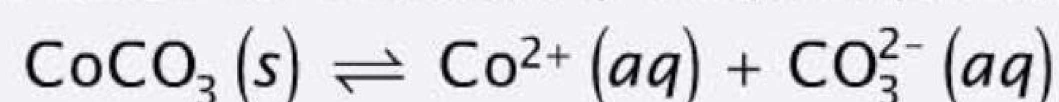
Donc, $K_f = \sqrt[3]{\frac{K_{éq}}{K_s}} = \sqrt[3]{\frac{4372}{2{,}53 \cdot 10^{-33}}} = 1{,}2 \cdot 10^{12}$

La constante de dissociation d'un complexe étant l'inverse de sa constante de formation,

$$K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{1}{1{,}2 \cdot 10^{12}} = \mathbf{8{,}33 \cdot 10^{-13}}$$

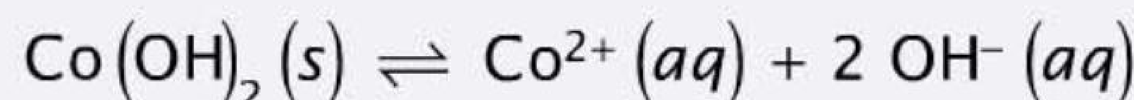
24. **e.** a) En phase aqueuse, deux précipités sont possibles : $CoCO_3(s)$ et $Co(OH)_2(s)$

En effet, lorsqu'une solution aqueuse de carbonate de sodium est ajoutée à une solution aqueuse de chlorure de cobalt(II), le carbonate de cobalt(II) peut précipiter, selon l'équilibre de solubilité :



$$CoCO_3(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Par ailleurs, en phase aqueuse : $CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$ (voir chapitre 3). Les ions hydroxydes peuvent alors réagir avec les ions Co^{2+} pour précipiter l'hydroxyde de cobalt(II), selon l'équilibre de solubilité :



$$Co(OH)_2(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

Le carbonate de cobalt(II) et l'hydroxyde de cobalt(II) ne libérant pas le même nombre d'ions en solution, seul le calcul de la solubilité au départ du K_s permet de déterminer le composé le plus soluble.

• Calculons la solubilité du carbonate de cobalt(II).

Le produit de solubilité associé à l'équilibre de solubilité de $CoCO_3(s)$:



$$CoCO_3(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

est : $K_s\ (CoCO_3) = [Co^{2+}]_{éq} \cdot [CO_3^{2-}]_{éq} = 1{,}0 \cdot 10^{-10}$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $CoCO_3(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Co^{2+}(aq)$ et s moles d'ions $CO_3^{2-}(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (CoCO_3) = [Co^{2+}]_{éq} \cdot [CO_3^{2-}]_{éq} = s \cdot s = s^2$$

→ Dans l'eau pure, $s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$

• Calculons la solubilité de l'hydroxyde de cobalt(II).

Le produit de solubilité associé à l'équilibre de solubilité de $Co(OH)_2(s)$,
$Co(OH)_2(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$ est : $K_s\ (Co(OH)_2) = [Co^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} = 5,9 \cdot 10^{-15}$
Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Co(OH)_2(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Co^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $OH^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (Co(OH)_2) = [Co^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3$$

→ Dans l'eau pure, $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,9 \cdot 10^{-15}}{4}} = 1,14 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$

L'hydroxyde de cobalt(II) est donc (très légèrement) plus soluble que le carbonate de cobalt(II).

Le carbonate de cobalt(II) précipitera le premier.

→ La proposition a) est fausse.

b) Lorsque des ions $Co^{2+}(aq)$ réagissent avec une solution aqueuse d'oxalate de sodium, il se forme un ion complexe trioxalatocobaltate(II) : $Co^{2+}(aq) + 3\ C_2O_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons [Co(C_2O_4)_3]^{4-}(aq)$

Cet équilibre est caractérisé par une constante de formation du complexe :

$$K_f = \frac{[Complexe]_{éq}}{[Co^{2+}]_{éq} \cdot [C_2O_4^{2-}]^3_{éq}} = 4,5 \cdot 10^6 \text{ (voir table 9 des tables de constantes)}$$

La constante d'équilibre étant très élevée, on peut considérer la réaction comme complète.

Au départ, $n_{Co^{2+}} = C_{Co^{2+}} \cdot V_{Co^{2+}} = 0,010\ mol \cdot L^{-1} \times 100,0 \cdot 10^{-3}\ L = 0,001\ mol$

et $n_{C_2O_4^{2-}} = n_{Na_2C_2O_4} = \frac{m_{Na_2C_2O_4}}{M_{Na_2C_2O_4}} = \frac{3,8 \cdot 10^{-3}\ g}{134,00\ g \cdot mol^{-1}} = 2,84 \cdot 10^{-5}\ mol$

Établissons un tableau d'avancement :

	$n_{Co^{2+}(aq)}$ (mol)	$n_{C_2O_4^{2-}(aq)}$ (mol)	$n_{[Co(C_2O_4)_3]^{4-}(aq)}$ (mol)
Départ	0,001	$2,84 \cdot 10^{-5}$	–
Après réaction	$0,001 - \frac{2,84 \cdot 10^{-5}}{3} = 9,905 \cdot 10^{-4}$	~ 0	$\frac{2,84 \cdot 10^{-5}}{3} = 9,45 \cdot 10^{-6}$

Après réaction, $n_{Co^{2+}} = 9,905 \cdot 10^{-4}$ mol. Donc, $[Co^{2+}] = \frac{9,905 \cdot 10^{-4}\ mol}{100,0 \cdot 10^{-3}\ L} = 9,905 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$

→ La proposition b) est fausse.

c) Un précipité est observé dès que le quotient réactionnel Q_s égalise le produit de solubilité K_s.

Vérifions si, pour un volume de 4,00 mL de NaOH 0,50 $mol \cdot L^{-1}$ ajouté à 40,0 mL de chlorure de cobalt(II) 0,010 $mol \cdot L^{-1}$, un précipité d'hydroxyde de cobalt(II) se forme.

Vérifions donc si, dans ces conditions, $Q_s = K_s$.

L'équilibre de solubilité est : $Co(OH)_2(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

$$Q_s\ (Co(OH)_2) = [Co^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

$n_{Co^{2+}} = C_{Co^{2+}} \cdot V_{Co^{2+}} = 0,010\ mol \cdot L^{-1} \times 40,0 \cdot 10^{-3}\ L = 4,00 \cdot 10^{-4}\ mol$

$$\rightarrow [Co^{2+}] = \frac{n_{Co^{2+}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{4,00 \cdot 10^{-4}\ mol}{44,0 \cdot 10^{-3}\ L} = 9,09 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

$n_{OH^-} = C_{OH^-} \cdot V_{OH^-} = 0,50\ mol \cdot L^{-1} \times 4,00 \cdot 10^{-3}\ L = 2,00 \cdot 10^{-3}\ mol$

$$\rightarrow [OH^-] = \frac{n_{OH^-}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{2,00 \cdot 10^{-3}\ mol}{44,0 \cdot 10^{-3}\ L} = 4,54 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$$

Copyright © 2017 Dunod.

Dès lors, Q_s (Co(OH)$_2$) = [Co^{2+}]·[OH$^-$]^2 = (9,09·10^{-3}) × (4,54·10^{-2})^2 = 1,9·10^{-5}

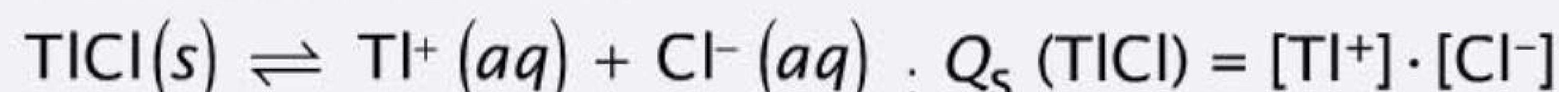
Comme, avec un volume de 4,00 mL de NaOH 0,50 mol·L^{-1} ajouté à 40,0 mL de chlorure de cobalt(II) 0,010 mol·L^{-1}, Q_s (Co(OH)$_2$) > K_s (Co(OH)$_2$) (= 5,9·10^{-15}, voir table 8 des tables de constantes), 4,00 mL n'est pas le volume *minimal* à ajouter pour précipiter l'hydroxyde de cobalt(II).

→ La proposition c) est fausse.

d) Vérifions si un précipité de TlCl(*s*) se forme.

Pour prévoir la formation d'un précipité, il faut comparer le quotient réactionnel Q_s au produit de solubilité K_s. Il y aura précipitation si $Q_s > K_s$ (voir fiche 6).

Déterminons le quotient réactionnel de TlCl.



$$TlCl(s) \rightleftharpoons Tl^+(aq) + Cl^-(aq)\ ;\ Q_s\ (TlCl) = [Tl^+]\cdot[Cl^-]$$

$$n_{Tl^+} = C_{Tl^+} \cdot V_{Tl^+} = 0{,}01\ mol\cdot L^{-1} \times 10{,}0\cdot 10^{-3}\ L = 1\cdot 10^{-4}\ mol$$

$$\rightarrow \left[Tl^+\right] = \frac{n_{Tl^+}}{V_{total\ de\ solution}} = \frac{1{,}0\cdot 10^{-4}\ mol}{30{,}0\cdot 10^{-3}\ L} = 3{,}33\cdot 10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$$

La quantité de matière en ions chlorure est le double de la quantité de matière de chlorure de cobalt(II) puisque, en solution aqueuse : $CoCl_2(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$

Donc, $n_{Cl^-} = 2 \cdot C_{CoCl_2} \cdot V_{CoCl_2} = 2 \times 0{,}01\ mol\cdot L^{-1} \times 20{,}0\cdot 10^{-3}\ L = 4{,}00\cdot 10^{-4}\ mol$

$$\rightarrow \left[Cl^-\right] = \frac{n_{Cl^-}}{V_{total\ de\ solution}} = \frac{4{,}00\cdot 10^{-4}\ mol}{30{,}0\cdot 10^{-3}\ L} = 1{,}33\cdot 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$$

Dès lors, Q_s (TlCl) = [Tl$^+$]·[Cl$^-$] = (3,33·10^{-3}) × (1,33·10^{-2}) = 4,4·10^{-5} < K_s (TlCl) = 1,9·10^{-4} (voir table 8 des tables de constantes). Il n'y aura donc pas de précipitation.

→ La proposition d) est fausse.

→ La proposition **e)** est correcte.

25. **e.** L'équilibre de solubilité du sulfate d'argent est : $Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

1) L'ajout de nitrate d'hydrogène (acide fort) va consommer des ions sulfate selon :

$H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow HSO_4^-(aq) + H_2O(l)$ (voir chapitre 3) ; ce qui, en vertu du principe de Le Châtelier[1], déplace l'équilibre de solubilité vers la droite. On dissout donc le précipité de sulfate d'argent.

2) L'ajout d'eau distillée va diminuer simultanément les concentrations en ions Ag$^+$ et en ions sulfate. Le système va réagir en déplaçant l'équilibre de solubilité vers la droite jusqu'à ce que le produit de solubilité K_s (Ag$_2$SO$_4$) = [Ag$^+$]$^2_{éq}$·[SO$_4^{2-}$]$_{éq}$ soit rétabli. On dissout donc le précipité de sulfate d'argent.

3) L'ajout d'ions OH$^-$ va permettre de précipiter l'oxyde d'argent selon :



$$2\ Ag^+(aq) + 2\ OH^-(aq) \rightleftharpoons Ag_2O(s) + H_2O(l)$$

On consomme donc des ions Ag$^+$; ce qui, en vertu du principe de Le Châtelier, déplace l'équilibre de solubilité vers la droite. On dissout donc le précipité de sulfate d'argent.

4) Une augmentation de température favorise le processus endothermique[1]. La dissolution du sulfate d'argent étant endothermique (ΔH^0_{diss} = +17,8 kJ·mol^{-1}), ce processus sera favorisé par une élévation de température, et pas par une diminution de la température.

5) L'ajout de thiocyanate de sodium va permettre la formation du complexe tétrathyocyanato-*S*-argentate selon : $Ag^+(aq) + 4\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons \left[Ag(SCN)_4\right]^{3-}(aq)$

On consomme donc des ions Ag$^+$; ce qui, en vertu du principe de Le Châtelier, déplace l'équilibre de solubilité vers la droite. On dissout donc le précipité de sulfate d'argent.

→ La proposition **e)** est correcte.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Entraînement

Vrai ou faux ?

		Vrai	Faux
1.	À 25 ºC, une substance ionique insoluble est caractérisée par une solubilité nulle.	☐	☐
2.	Une substance ionique insoluble, introduite dans 1 litre d'eau à une certaine température, forme toujours un précipité.	☐	☐
3.	On appelle solubilité, la concentration en soluté (en $mol \cdot L^{-1}$) qui peut être mesurée dans une solution à une température donnée.	☐	☐
4.	Un équilibre de solubilité est caractérisé par une constante d'équilibre appelée K_S.	☐	☐
5.	Le calcul de la solubilité d'un sel à partir du K_S dépend du nombre d'ions qui composent le sel.	☐	☐
6.	Les valeurs de K_S peuvent être très différentes d'une table de constantes à l'autre.	☐	☐
7.	La solubilité d'un sel insoluble augmente dans une solution aqueuse contenant un ion commun avec ce sel.	☐	☐
8.	Pour déterminer si un électrolyte insoluble va précipiter lorsqu'on mélange deux solutions qui contiennent les ions du sel insoluble, il faut comparer le quotient réactionnel à la constante d'équilibre, à la même température.	☐	☐
9.	Si, au moment du mélange, à 25 ºC, $Q_S > K_S$, il n'y aura pas précipitation.	☐	☐
10.	Les électrolytes insolubles, dont l'anion est basique, seront plus solubles dans une solution d'acide fort.	☐	☐
11.	Pour observer un précipité à l'œil nu à une certaine température, il faut que le quotient réactionnel Q_S soit environ 1 000 fois plus grand que le K_S.	☐	☐
12.	À 25 ºC, si le K_S de $Cu(OH)_2(s)$ est égal à $2{,}2 \cdot 10^{-20}$ et si le K_S de $CuS(s)$ est égal à $6{,}3 \cdot 10^{-36}$, alors la constante d'équilibre de la réaction : $Cu(OH)_2(s) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons CuS(s) + 2\ OH^-(aq)$ est égale à $3{,}2 \cdot 10^{-16}$.	☐	☐
13.	Pour vérifier si une réaction de précipitation est totale, il faut vérifier que la concentration résiduelle des ions en solution n'excède pas 0,1 % de leur concentration de départ.	☐	☐
14.	Tous les hydroxydes sont insolubles dans l'eau à 25 ºC.	☐	☐
15.	Un cation métallique, qui se lie à plusieurs bases de Lewis, est appelé ion complexe.	☐	☐
16.	Les ligands d'un complexe de coordination doivent être tous identiques.	☐	☐

Copyright © 2017 Dunod.

17. Un chélate est un ligand qui possède au moins deux points d'attache, c'est-à-dire 2 paires d'électrons non-liantes. ☐ ☐

18. Les complexes des métaux de transition possèdent souvent des électrons célibataires et sont paramagnétiques. ☐ ☐

19. Les complexes octaédriques peuvent être divisés en deux groupes : les complexes à champ fort et les complexes à champ faible. ☐ ☐

20. Dans un complexe à champ faible, la règle de Hund ne s'applique plus. ☐ ☐

21. La séparation énergétique ΔE entre les deux groupes d'orbitales *d* correspond le plus souvent à une longueur d'onde du spectre visible. ☐ ☐

22. La séparation ΔE entre les deux groupes d'orbitales *d* dépend de la nature du ligand uniquement. ☐ ☐

23. La couleur d'un complexe de transition ne dépend que de la nature du cation central. ☐ ☐

24. Les ligands $H_2O(l)$ provoquent une séparation des orbitales *d* plus petite que les ligands $F^-(aq)$. ☐ ☐

25. Dans une solution aqueuse contenant des ions $Ag^+(aq)$, l'ajout d'ions chlorure précipite $AgCl(s)$. À mesure que la concentration en chlorure continue d'augmenter après la précipitation, la solubilité diminue. ☐ ☐

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. **Faux.** Tout composé ionique, quel qu'il soit, a une certaine solubilité dans l'eau à 25 °C. Si le sel est dit « insoluble », cela signifie que sa solubilité est très petite et généralement inférieure à $1 \cdot 10^{-5}$ mol · L^{-1}. Les sulfures métalliques sont parmi les composés ioniques les plus insolubles. Par exemple, la solubilité du sulfure de cuivre(II), CuS, à 25 °C est égale à $2{,}5 \cdot 10^{-18}$ mol · L^{-1}.

2. **Faux.** Il ne se forme un précipité dans une solution que si la solution est sursaturée à la température considérée. La condition pour observer un précipité est d'avoir un quotient réactionnel Q_S supérieur au produit de solubilité K_S (voir fiche 6).

3. **Faux.** La solubilité est la concentration en soluté (en mol · L^{-1}) qui peut être mesurée dans une solution *saturée* à une température donnée. Une solution est saturée lorsqu'elle est en équilibre dynamique avec le solide, qui a précipité au fond du récipient. L'équilibre dynamique est un compromis entre un phénomène direct (la précipitation) et un phénomène inverse (la solubilisation), qui s'effectuent à la même vitesse.

4. **Vrai.** La constante d'équilibre d'une réaction de dissolution est appelée produit de solubilité ou K_S. Pour l'équilibre suivant : $NiCO_3(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

$$K_{éq} = \frac{[Ni^{2+}]_{éq} \cdot [CO_3^{2-}]_{éq}}{[NiCO_3]_{éq}}$$

Comme on peut considérer que la concentration du solide reste constante,

$$K_{éq} \cdot [NiCO_3]_{éq} = [Ni^{2+}]_{éq} \cdot [CO_3^{2-}]_{éq} = K_S$$

5. **Vrai.** La solubilité s d'un sel est liée au K_S de la réaction :

Par exemple, pour l'équilibre suivant : $NiCO_3(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

$$K_S = [Ni^{2+}]_{éq} \cdot [CO_3^{2-}]_{éq}$$

La solubilité est la concentration du cation dans la solution saturée à la température considérée.

Si $s = [Ni^{2+}]_{éq}$, alors $[CO_3^{2-}]_{éq} = s$ et $K_S = s \cdot s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_S}$

Par contre, pour l'équilibre suivant : $Ag_2C_2O_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$

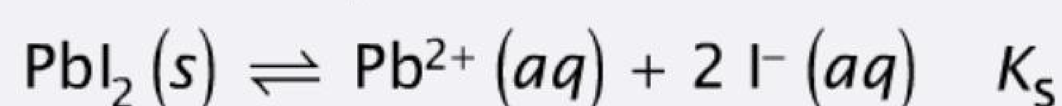
$$K_S = [Ag^+]^2_{éq} \cdot [C_2O_4^{2-}]_{éq}$$

Si $[Ag^+]_{éq} = 2s$, alors $[C_2O_4^{2-}]_{éq} = s$ et $K_S = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$

6. **Vrai.** Les valeurs de K_S peuvent être très différentes d'une table de constantes à l'autre. On considère en effet qu'un sel insoluble a une concentration inférieure à $1 \cdot 10^{-5}$ mol · L^{-1}. Pour les hydroxydes et de nombreux sels (sulfure...), la solubilité est beaucoup plus petite que cette valeur. La précision sur les mesures de concentration est très faible et dépend aussi de la méthode d'analyse (titrage, absorbance...). Un facteur de 10, voire 100 de différence n'est donc pas exceptionnel. C'est la raison pour laquelle il est important de bien préciser la source de la table utilisée pour réaliser le calcul.

7. **Faux.** La solubilité d'un sel insoluble diminue dans une solution aqueuse contenant un ion commun avec ce sel.

Prenons l'exemple d'une solution aqueuse de KI qui serait rajoutée à une solution aqueuse d'iodure de plomb(II) en équilibre avec son solide. L'iodure de plomb(II) est un sel insoluble, tandis que l'iodure de potassium est un sel entièrement soluble.



$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq) \quad K_S$$

Copyright © 2017 Dunod.

En présence d'un ajout d'ions $I^-(aq)$, le système réagit, en vertu du principe de Le Châtelier, en déplaçant l'équilibre ci-dessus vers la gauche (de manière à annihiler la perturbation). Les ions se recombinent et précipitent. Par conséquent, la solubilité du sel diminue.

8. **Vrai.** Pour déterminer si un électrolyte insoluble va précipiter en mélangeant deux solutions qui contiennent les ions du sel insoluble, il faut comparer le quotient réactionnel Q_S à la constante d'équilibre K_S à la même température.

Le quotient réactionnel Q_S s'exprime de la même façon que la constante d'équilibre, mais les concentrations introduites dans le quotient réactionnel Q_S sont les concentrations initiales, c'est-à-dire au moment du mélange des deux réactifs. Par contre, dans le produit de solubilité, ce sont les concentrations d'équilibre qui sont introduites.

Pour la réaction suivante : $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq)$

$$Q_S = [Pb^{2+}]_{initiale} \cdot [I^-]^2_{initiale} \quad \text{et} \quad K_S = [Pb^{2+}]_{éq} \cdot [I^-]^2_{éq}$$

Si $Q_S > K_S$: Q_S doit diminuer pour atteindre l'équilibre. Pour que Q_S diminue, il faut que les concentrations en $[Pb^{2+}]_{initiale}$ et $[I^-]^2_{initiale}$ diminuent. Les ions doivent se recombiner et le sel va précipiter. L'équilibre doit se déplacer vers la gauche.

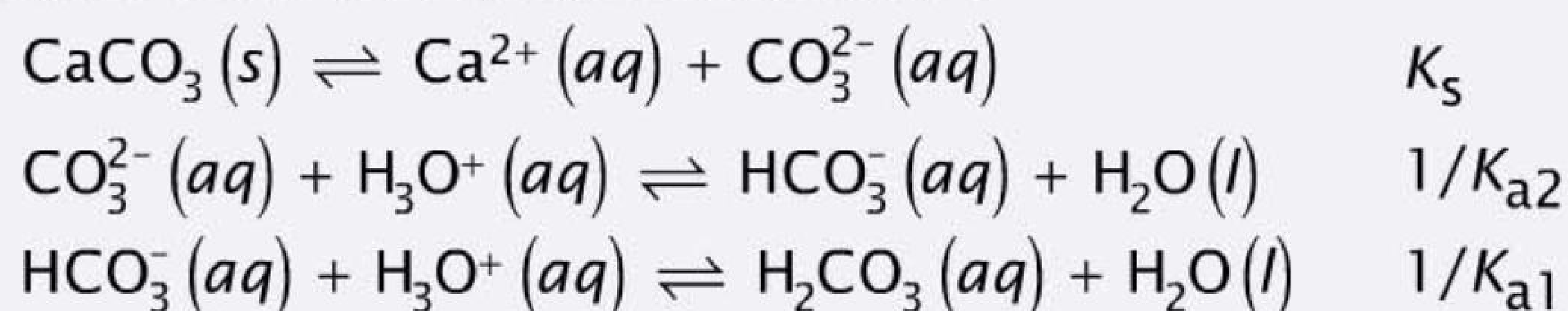
Si $Q_S < K_S$: Q_S doit augmenter pour atteindre l'équilibre. Pour que Q_S augmente, il faut que le précipité se dissolve et libère des ions $Pb^{2+}(aq)$ et $I^-(aq)$ en solution. L'équilibre se déplace vers la droite.

Si $Q_S = K_S$: le système est déjà à l'équilibre. Les phénomènes de dissolution et de précipitation s'effectuent simultanément à la même vitesse.

9. **Faux.** Si, au moment du mélange, $Q_S > K_S$, il y aura précipitation. Lorsque $Q_S > K_S$: Q_S doit diminuer pour atteindre l'équilibre. Pour que Q_S diminue, il faut que les concentrations initiales en ions diminuent. Pour cela, il faut que les ions se recombinent : le sel va précipiter car l'équilibre se déplace vers la gauche.

10. **Vrai.** Les électrolytes insolubles, dont l'anion est basique, seront plus solubles dans une solution d'acide fort.

Ainsi, le carbonate de calcium, $CaCO_3(s)$, est composé d'un cation neutre et d'un anion basique, impliqués dans les équilibres suivants :



$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_S$$
$$CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \qquad 1/K_{a2}$$
$$HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \qquad 1/K_{a1}$$

L'équilibre de solubilité sera déplacé vers la droite, puisqu'un des produits ($CO_3^{2-}(aq)$) est éliminé par réaction avec $H_3O^+(aq)$, au fur et à mesure de sa formation.

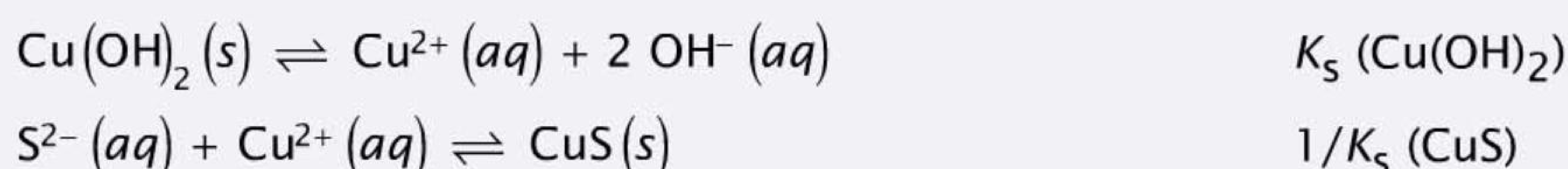
11. **Vrai.** Pour observer un précipité à l'œil nu, il faut que le quotient réactionnel Q_S soit environ 1 000 fois plus grand que le K_S. Sinon, un précipité se forme mais n'est pas perceptible à l'œil nu. Les particules de précipité doivent en effet s'agréger (floculer) pour que l'agrégat grossisse et devienne visible.

12. **Faux.** Si le K_S de $Cu(OH)_2(s)$ est égal à $2,2 \cdot 10^{-20}$ et si le K_S de $CuS(s)$ est égal à $6,3 \cdot 10^{-36}$, alors la constante d'équilibre de la réaction :



$$Cu(OH)_2(s) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons CuS(s) + 2\,OH^-(aq)$$

qui est la somme des réactions suivantes :



$$Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad K_S\,(Cu(OH)_2)$$
$$S^{2-}(aq) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons CuS(s) \qquad 1/K_S\,(CuS)$$

$$K_{éq} = K_S(Cu(Oh)_2) \cdot \frac{1}{K_S(CuS)} = 2,2 \cdot 10^{-20} \times \frac{1}{6,3 \cdot 10^{-36}} = 3,5 \cdot 10^{15}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

13. **Vrai.** Pour vérifier si une réaction de précipitation est totale, il faut vérifier que la concentration résiduelle des ions en solution n'excède pas 0,1 % de la concentration de départ. En d'autres termes, il faut que 99,9 % des ions soient précipités. Donc attention, « précipitation totale » ne veut pas dire 100 % de précipitation.

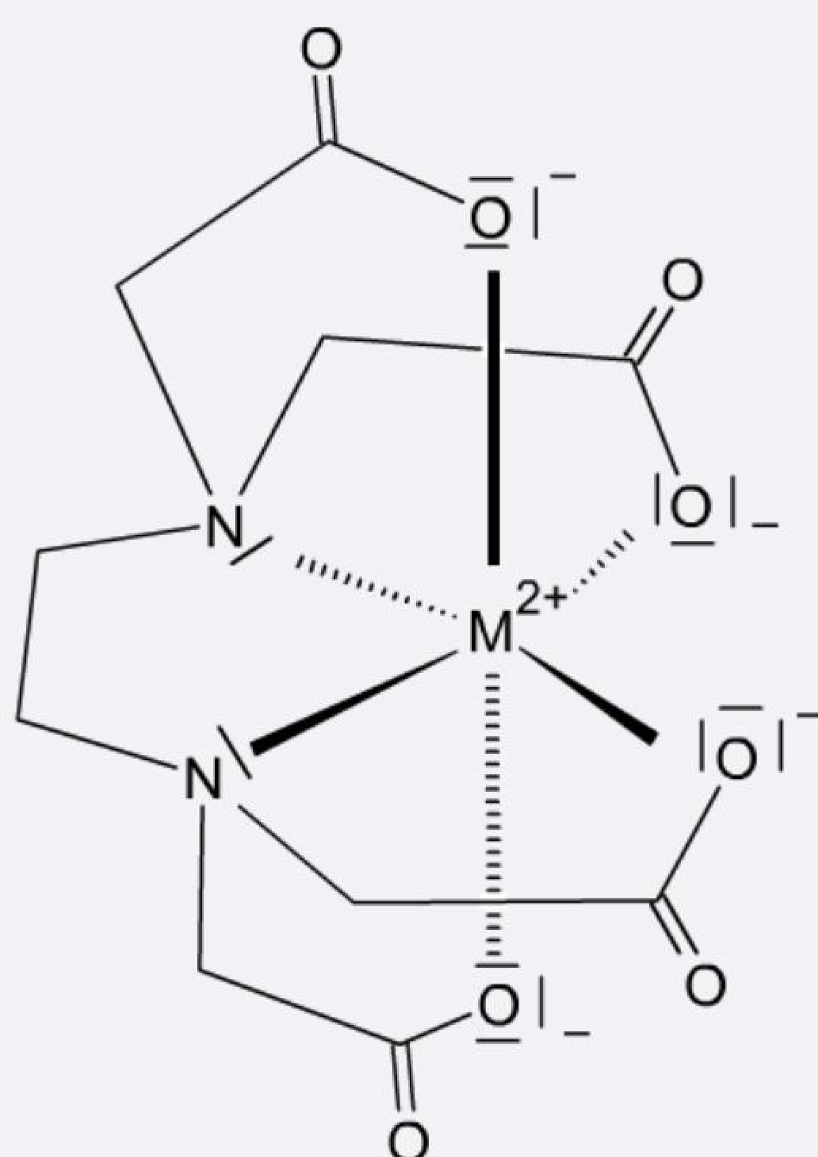
14. **Faux.** La plupart des hydroxydes sont insolubles dans l'eau, à l'exception des hydroxydes d'alcalins et d'ammonium qui, eux, sont entièrement solubles à 25 °C.

15. **Vrai.** Un cation métallique, qui se lie à plusieurs bases de Lewis, est appelé ion complexe. Les bases de Lewis sont soit neutres (comme NH_3), soit chargées (comme Cl^-). Ces groupements sont aussi appelés ligands. Chaque ligand apporte une paire d'électrons à une orbitale vide du cation central. Les ligands se disposent dans l'espace, selon une géométrie propre à chaque ion complexe (tétraédrique, pyramidale, plan carré, octaédrique…) de manière à minimiser les répulsions entre les ligands.

16. **Faux.** Les ligands d'un complexe de coordination ne doivent pas être tous identiques. On peut ainsi avoir des ions complexes mixtes.

Exemples : $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$, $[Fe(CN)_4(Cl)_2]^{3-}$…

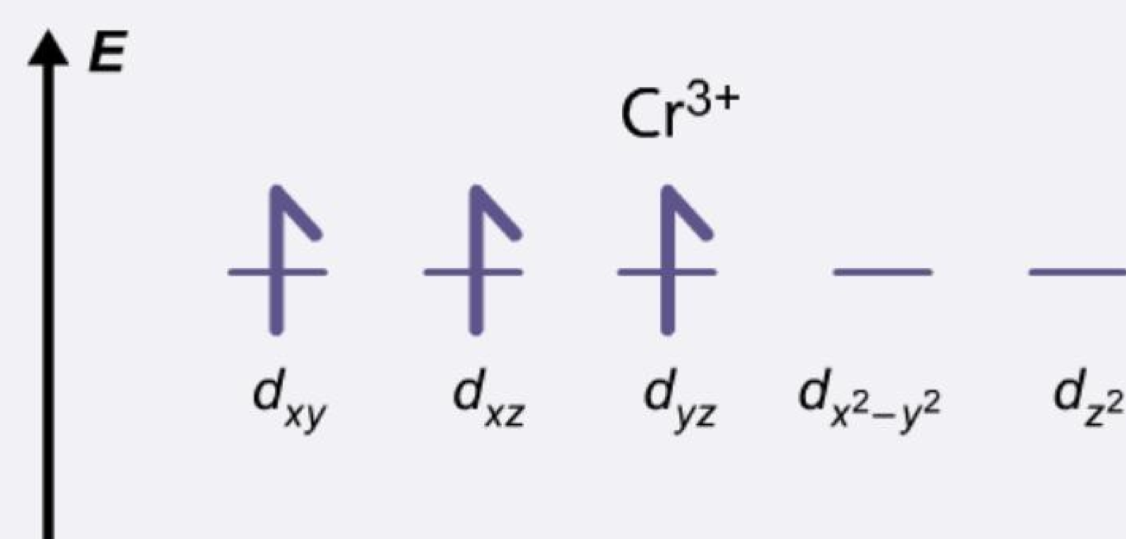
17. **Vrai.** Un chélate (*chelos* vient du grec et veut dire pince) est un ligand, qui possède au moins deux points d'attache, qui peuvent venir pincer le cation métallique central. Dans les adoucisseurs d'eau, l'agent chélatant des ions calcium est l'EDTA, un chélate capable de littéralement mettre en cage le cation Ca^{2+}. C'est un ligand hexadenté, c'est-à-dire qu'il possède six points d'ancrage (6 paires d'électrons non-liantes) correspondant aux quatre fonctions carboxylate et aux deux fonctions amine.



L'EDTA complexe le calcium, mais aussi d'autres ions divalents comme le plomb et le cadmium. L'EDTA est utilisé en cas d'empoisonnement par ces deux métaux lourds.

L'EDTA est tétradenté, lorsque seules les fonctions carboxylate sont utilisées.

18. **Vrai.** Les complexes des métaux de transition possèdent souvent des électrons célibataires et sont paramagnétiques. Les électrons de la coque valencielle des métaux de transition remplissent habituellement les orbitales *d*. Comme les orbitales *d* sont dégénérées, cela signifie que les 5 orbitales sont au même niveau d'énergie. On trouve : Cr^{3+} : [Ar] $4s^0\ 3d^3 \rightarrow 3\ e^-$ célibataires

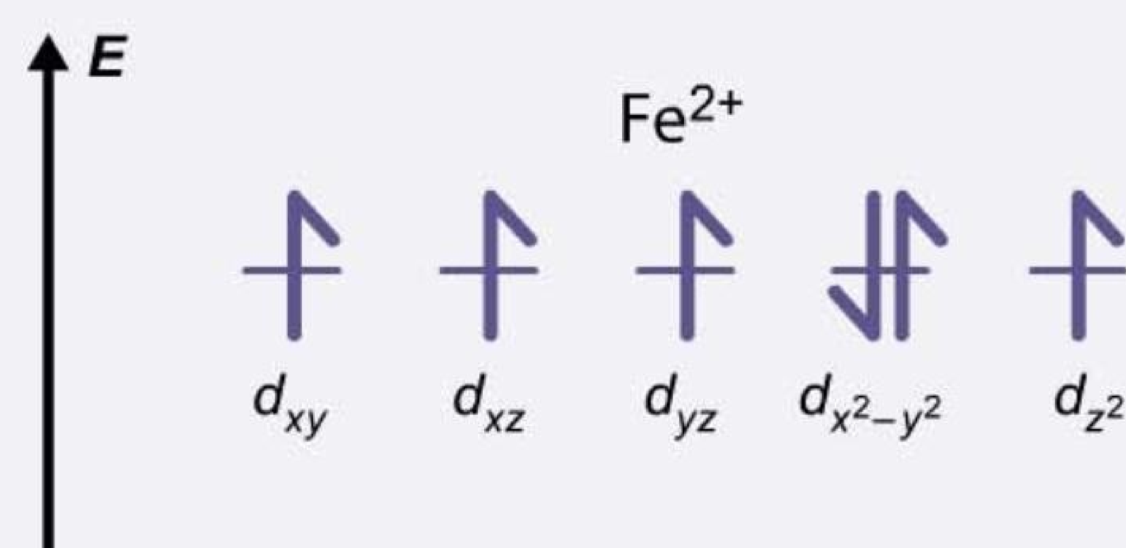


Copyright © 2017 Dunod.

Mn^{3+} : [Ar] $4s^0$ $3d^4$ → 4 e^- célibataires

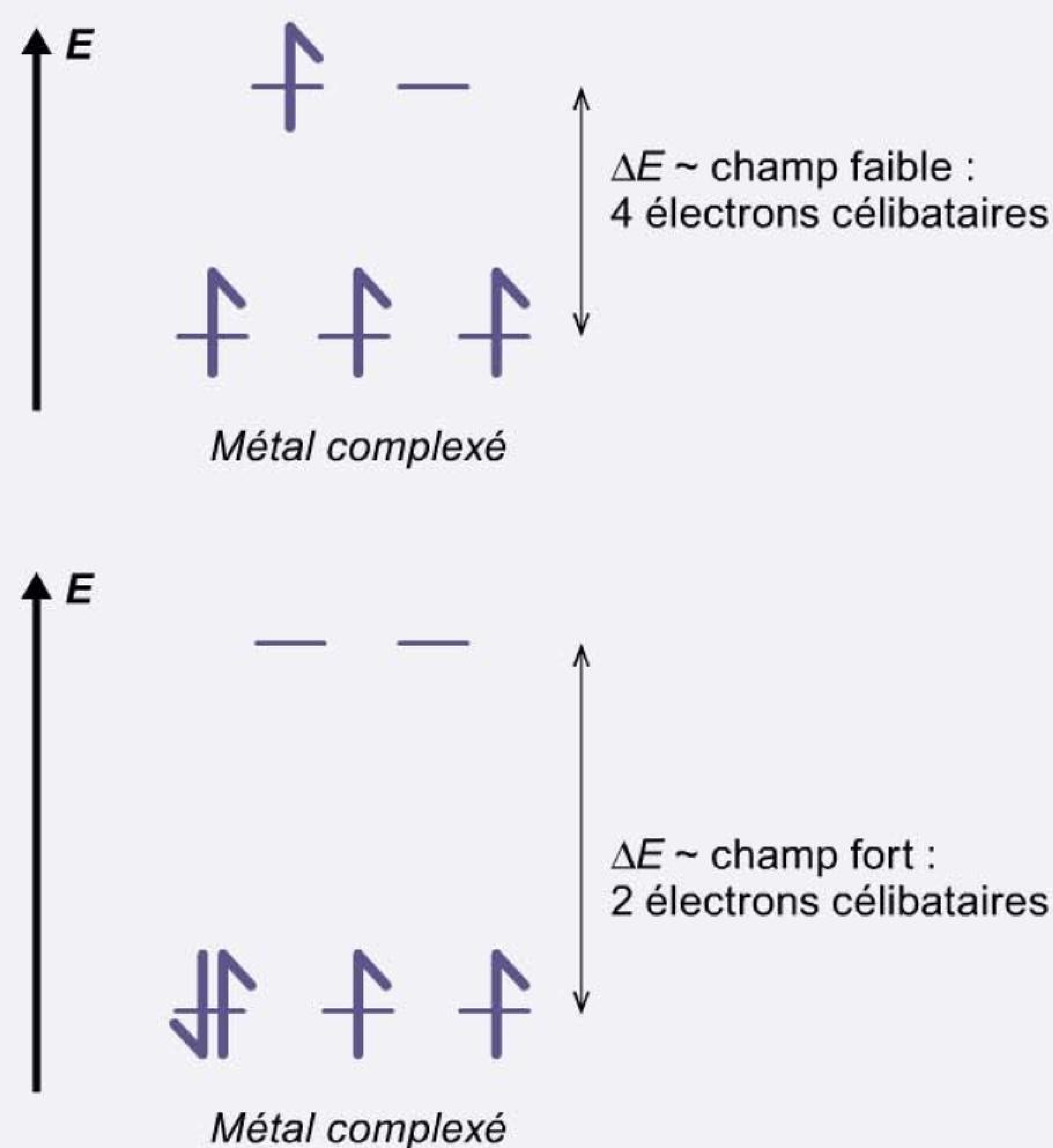
Fe^{3+} : [Ar] $4s^0$ $3d^5$ → 5 e^- célibataires

Fe^{2+} : [Ar] $4s^0$ $3d^6$ → 4 e^- célibataires



Ces électrons célibataires sont capables de s'aligner dans un champ magnétique et confèrent ainsi le caractère paramagnétique au complexe. Si le champ est supprimé, les électrons perdent leur alignement par rapport au champ.

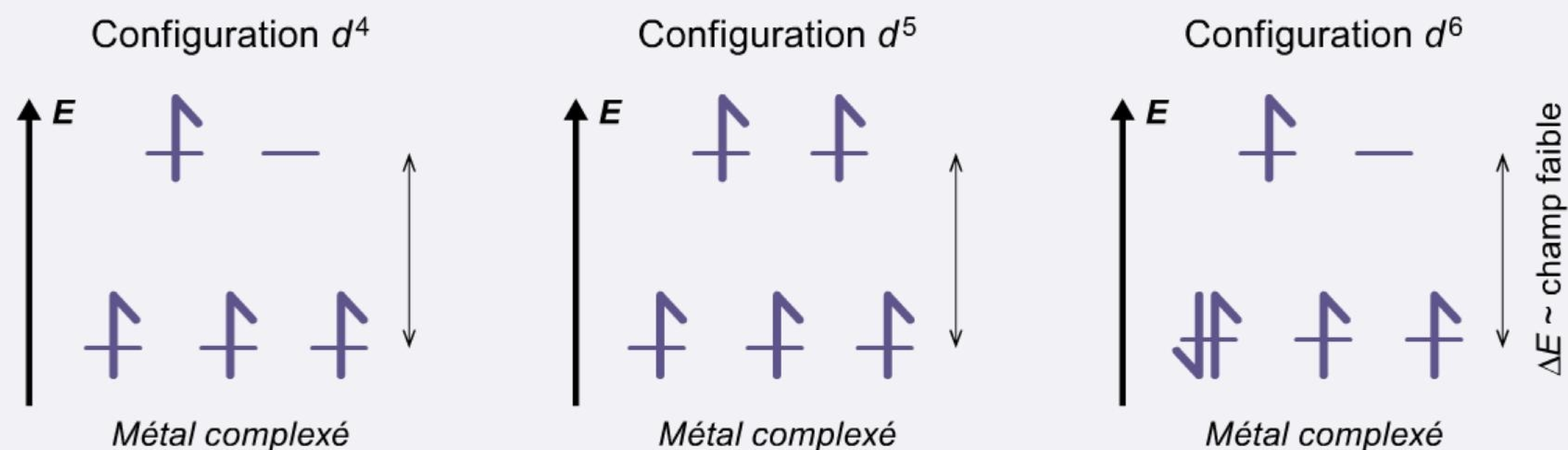
19. **Vrai.** Les complexes octaédriques peuvent être divisés en deux groupes : les complexes à champ fort et les complexes à champ faible. Les complexes à champ fort et champ faible lèvent la dégénérescence des orbitales *d* en les séparant en deux groupes : celles qui sont alignées sur les axes et celles qui pointent entre les axes. De ce fait, l'approche des ligands selon un des axes ne sera pas ressentie de la même façon par ces deux groupes d'orbitales qui vont se séparer en énergie. Si la différence d'énergie est grande, on dit que le champ est fort. Si elle est petite, on dit que le champ est faible. Cette distinction est importante, car elle permet de comprendre les propriétés paramagnétiques et les couleurs des ions complexes.



Dans le complexe à champ fort, le remplissage se fait de façon classique : en plaçant un électron par orbitale d'un même niveau, ensuite en appariant.
Lors du remplissage des orbitales d'un complexe à champ faible, la règle de Hund n'est plus respectée et on obtiendra, de cette façon, un maximum d'électrons célibataires.

20. **Vrai.** Dans un complexe à champ faible, la règle de Hund ne s'applique plus, la séparation des orbitales *d* est petite. Les cinq orbitales sont remplies avec, chacune, un électron avant de commencer à les apparier.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



21. Vrai. La séparation ΔE entre les deux groupes d'orbitales *d* correspond le plus souvent à une longueur d'onde du spectre visible, c'est-à-dire à une longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm. De ce fait, si un complexe absorbe une longueur d'onde dans la partie « jaune » du spectre visible, il sera de couleur bleu, couleur qui correspond au domaine complémentaire du jaune (voir roue des couleurs fiche 14).

22. Faux. Lorsque la dégénérescence est levée, la séparation ΔE entre les deux groupes d'orbitales *d* dépend de la nature et du nombre de ligands, mais aussi, dans une moindre mesure, de la nature du cation central.

23. Faux. La couleur d'un complexe de transition dépend de la nature du cation central, mais surtout du nombre et de la nature des ligands puisque c'est le ligand qui opère la séparation des orbitales *d*, selon qu'il est à champ fort ou à champ faible. La couleur observée est liée à la longueur d'onde absorbée (relation de complémentarité). La longueur d'onde dépend de la différence d'énergie entre les niveaux des deux groupes d'orbitales *d*. La relation, qui lie la variation de l'énergie (en $J \cdot mol^{-1}$) à la longueur d'onde, est la suivante :

$$\Delta E = h \cdot \nu \cdot N_A = h \cdot \frac{c}{\lambda} \cdot N_A$$

24. Faux. Les ligands $H_2O(l)$ provoquent une séparation des orbitales *d* plus grande que les ligands $F^-(aq)$ si on se réfère au classement des ligands :


$$I^- < Br^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O < EDTA < NH_3 < en < NO_2^- <<< CN^- < CO$$

Champ faible — Champ fort

25. Faux. Lorsqu'on ajoute des ions chlorure à une solution aqueuse contenant des ions Ag^+, on précipite $AgCl(s)$ selon : $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s)$

On observera la formation d'un précipité si le quotient réactionnel Q_S est supérieur au produit de solubilité K_S. D'après l'équilibre ci-dessus, si on ajoute des ions $Cl^-(aq)$, le système va s'opposer à la perturbation, en vertu du principe de Le Châtelier. L'équilibre de solubilité $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ va donc se déplacer vers la gauche de manière à consommer les ions chlorure. Les ions $Ag^+(aq)$ et $Cl^-(aq)$ se recombinent ; on précipite le chlorure d'argent et la solubilité de ce sel diminue. Cependant, si on continue d'ajouter des ions chlorure, un équilibre de complexation intervient : $Ag^+(aq) + 2\ Cl^-(aq) \rightleftharpoons [AgCl_2]^-(aq)$

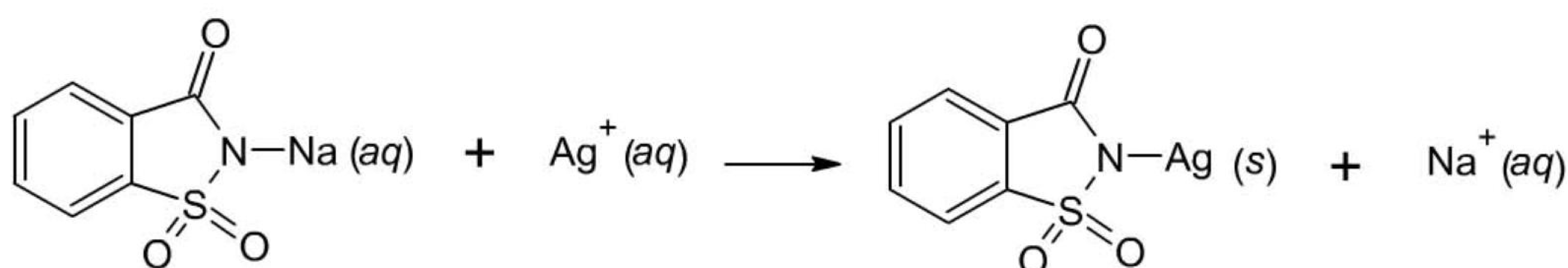
Ce dernier équilibre consomme des ions $Ag^+(aq)$. L'équilibre de solubilité d'$AgCl(s)$ sera donc déplacé vers la droite, puisqu'un des produits ($Ag^+(aq)$) est consommé au fur et à mesure de sa formation. La solubilité d'$AgCl(s)$ va donc croître à nouveau, si la concentration en ions chlorure augmente.

Copyright © 2017 Dunod.

Exercices

1. Un technologue trouve au laboratoire une solution contenant des ions Ag^+, Cd^{2+}, Sr^{2+} et Al^{3+}. Disposant de solutions aqueuses de NH_4OH, de H_2S, de Na_2CO_3 et d'HCl 0,10 $mol \cdot L^{-1}$, imaginez une expérience qui lui permette de séparer ces quatre ions de manière quantitative.

2. La saccharine est un édulcorant artificiel. Pour doser ce composé, une tablette contenant 20 comprimés est traitée par 20,0 mL d'une solution de nitrate d'argent 0,0818 $mol \cdot L^{-1}$ selon la réaction :



Après filtration du solide obtenu, le titrage du surnageant requiert 25,4 mL d'une solution de chromate de potassium 0,00342 $mol \cdot L^{-1}$ pour précipiter totalement le chromate d'argent.

Déterminez la masse de saccharine dans un comprimé ($M_{\text{saccharine}} = 205{,}17\ g \cdot mol^{-1}$).

3. Une manière de doser le contenu en ions chlorure d'un échantillon est d'utiliser la méthode de Volhard. Dans une expérience basée sur ce dosage, une prise de 10,0 mL d'eau de ville est traitée par 40,0 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent $1{,}30 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$. L'excès d'ions argent est alors titré exactement par 16,7 mL d'une solution étalon de thiocyanate de potassium $1{,}0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$ pour précipiter AgSCN.

a) Vérifiez que la teneur en ions chlorure de l'eau de ville est compatible avec la directive européenne du 3 novembre 1998, qui fixe à 250 $mg \cdot L^{-1}$ la teneur maximale en ions chlorure dans une eau potable.

b) Quelle masse de thiocyanate de potassium devrait-on ajouter à la solution pour dissoudre totalement le précipité d'AgSCN formé ?

4. Connaissant le produit de solubilité K_s des composés suivants à 25 °C, calculez leur solubilité dans l'eau pure, en $mol \cdot L^{-1}$ et en $g \cdot L^{-1}$:

Nom du composé	K_s
Hydroxyde de scandium	$2{,}22 \cdot 10^{-31}$
Hydroxyde de béryllium	$6{,}92 \cdot 10^{-22}$
Iodure de bismuth(III)	$7{,}71 \cdot 10^{-19}$
Arséniate de cobalt(II)	$6{,}80 \cdot 10^{-29}$

5. On ajoute du chlorure de baryum solide à 500 mL d'une solution contenant des ions sulfate, des ions hydroxyde et des ions fluorure à 25 °C. Déterminez quel sera le précipité qui se formera le premier.

6. Si 24,0 mg d'iodure de cuivre(I) sont dissous dans 250 mL d'eau, quelle masse de CuI restera sous forme solide ?

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

7. Calculez la solubilité, à 25 °C, du phosphate de magnésium dans :

a) l'eau pure.

b) une solution aqueuse de phosphate de sodium 0,10 $mol \cdot L^{-1}$.

c) une solution aqueuse de nitrate de magnésium 0,25 $mol \cdot L^{-1}$.

8. a) Calculez la solubilité d'AgCl(*s*) dans une solution aqueuse de NaCl $1,0 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$ à 25 °C.

b) Quelle est la concentration en ions Ag^+(*aq*) nécessaire pour observer la formation d'un précipité dans une solution de NaCl(*aq*) $1,0 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$ à 25 °C ?

c) Si le volume de solution est de 100 mL, à quelle masse de nitrate d'argent cela correspond-il ?

9. Quelle masse d'hydroxyde de calcium peut être dissoute dans 750 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium 0,10 $mol \cdot L^{-1}$ à 25 °C ?

10. On fait réagir 15,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure de nickel 0,20 $mol \cdot L^{-1}$ avec 20,0 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,25 $mol \cdot L^{-1}$ à 25 °C.

a) Écrivez et équilibrez la réaction qui se produit. Observera-t-on la formation d'un précipité ?

b) Si la précipitation est totale, calculez la masse de précipité obtenue.

c) Quelle est la concentration en ions chlorure dans le milieu réactionnel lorsque l'équilibre de précipitation est atteint ?

11. a) Y aura-t-il formation d'un précipité à 25 °C si 1,00 g de $ZnBr_2$(*s*) est mélangé à 1,00 g de Cu_2SO_4(*s*) dans 1,50 L d'eau ?

b) Quelle masse de Cu_2SO_4(*s*) doit-on dissoudre dans 5,5 L d'une solution aqueuse de $ZnBr_2$(*aq*) 0,002 $mol \cdot L^{-1}$ pour que le bromure de cuivre(I) soit juste sur le point de précipiter à 25 °C ?

12 a) Quel volume minimal d'eau faut-il employer pour parvenir à dissoudre totalement 5,00 g de sulfate de calcium à 25 °C ?

b) Observera-t-on un précipité de sulfate de calcium à 25 °C si 100,0 mL d'une solution aqueuse de sulfate de potassium 0,004 $mol \cdot L^{-1}$ sont mélangés avec 50,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure de calcium 0,004 $mol \cdot L^{-1}$?

13. Une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum est préparée en dissolvant 1,75 g de ce composé dans 1,00 kg d'eau. La formation d'un précipité sera-t-elle observée si 500 mL de cette solution réagissent avec 30,0 mL de solution aqueuse de bromure de nickel(II) $1,00 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot L^{-1}$, à 25 °C (en supposant les volumes additifs) ?

14. Dans la lithiase rénale, les cristaux, communément appelés « calculs » ou « pierres aux reins », sont constitués majoritairement de cristaux d'oxalate de calcium.

a) Quel volume minimal d'eau est nécessaire pour solubiliser un calcul rénal d'oxalate de calcium pur de 768 mg ?

b) Dans l'échantillon d'urine d'un patient, une concentration de $0,5 \cdot 10^{-5}$ $Eq \cdot L^{-1}$ en ions oxalate et 0,001 $Eq \cdot L^{-1}$ en ions calcium est mesurée. Y aura-t-il un risque de précipitation d'un calcul rénal chez le patient à 25 °C ?

15. Dans le sang, la concentration en ions calcium et en ions phosphate peut être estimée respectivement à $1,2 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$ et $6,7 \cdot 10^{-9}$ $mol \cdot L^{-1}$. La formation d'un précipité de phosphate de calcium dans le sang à 25 °C est-elle possible ?

16. On ajoute lentement une solution aqueuse concentrée de carbonate de sodium à une solution aqueuse qui contient 0,010 $mol \cdot L^{-1}$ de chlorure de calcium et 0,010 $mol \cdot L^{-1}$ de chlorure de magnésium à 25 °C.

a) Quel précipité se formera le premier ?

Copyright © 2017 Dunod.

b) Quelle est la concentration en ions CO_3^{2-}(*aq*) au moment où $CaCO_3$(*s*) commence à précipiter ?

c) Quelle est la concentration en ions CO_3^{2-}(*aq*) au moment où $MgCO_3$(*s*) commence à précipiter ?

d) Quelle est la concentration en ions Ca^{2+}(*aq*) au moment où $MgCO_3$(*s*) commence à précipiter ?

e) Il est souvent utile de savoir s'il est possible de séparer deux ions par précipitation sélective à partir d'une solution. En général, on considère que le procédé est efficace si la séparation atteint 99,9 %. Peut-on séparer Ca^{2+} et Mg^{2+} par précipitation sélective de leurs carbonates ?

17. On souhaite séparer des cations Mn^{2+}(*aq*) et Cr^{3+}(*aq*) en se basant sur leur solubilité. En effet, la plupart des hydroxydes sont peu solubles, sauf ceux des métaux alcalins. Disposant d'un litre d'une solution contenant ces ions à 25 °C, chacun à la concentration de $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}, on réalise une précipitation sélective de leurs hydroxydes en contrôlant le volume de solution d'hydroxyde de sodium $2{,}0 \cdot 10^{-1}$ mol · L^{-1} ajouté. Dans cet exercice, l'autoprotolyse de l'eau n'est pas prise en compte.

a) Déterminez le cation qui précipitera le premier.

b) Calculez la concentration en ions OH^-(*aq*) à atteindre dans le milieu réactionnel en fin de précipitation du premier hydroxyde pour obtenir une solubilité en ce sel de $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ mol · L^{-1}.

c) Calculez la concentration en ions OH^-(*aq*) à atteindre dans le milieu réactionnel en début de précipitation du second hydroxyde au départ d'une solution aqueuse de chlorure du métal 0,01 mol · L^{-1}.

18. Le produit de solubilité d'une forme allotropique de l'hydroxyde d'aluminium vaut $3{,}7 \cdot 10^{-15}$ à 25 °C.

a) Sachant que la solubilité de cet hydroxyde est de $3{,}49 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1} à 15 °C, déterminez la variation d'enthalpie standard de dissolution de ce composé. La dissolution de ce composé est-elle endothermique, exothermique ou athermique ?

b) Si 50,0 mL d'une solution aqueuse de sulfate d'aluminium contenant 855,0 mg de ce soluté sont mélangés à 100,0 mL d'une solution aqueuse contenant 800,0 mg d'hydroxyde de sodium à 25 °C, un précipité d'hydroxyde d'aluminium sera-t-il observé (en supposant les volumes additifs) ?

19. Pour chacun des ions complexes suivants, précisez, soit le nom IUPAC, soit la formule du complexe :

a) Ion hexaamminechrome(III)

b) Ion tétraamminecarbonatocobalt(III)

c) Ion dicyanoargentate

d) Ion hexachloroferrate(III)

e) $[Hg(CN)_4]^{2-}$

f) $[Cd(H_2O)_4]^{2+}$

g) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$

h) $[CuCl_4]^{2-}$

20. Le manganèse peut former l'ion complexe $[Mn(CN)_6]^{3-}$ en présence d'ions cyanure, et peut former l'ion complexe $[MnF_6]^{3-}$ en présence d'ions fluorure. Déterminez la configuration électronique du manganèse dans chaque complexe. Ces complexes sont-ils paramagnétiques ou diamagnétiques ?

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

21. On place 9,718 g de thiocyanate de potassium et 0,200 g de sulfate de fer(III) dans un litre d'eau à 25 °C. On observe l'apparition d'une coloration rouge due à la présence de l'ion thiocyanato-*S*-fer(III), $[Fe(SCN)]^{2+}$.

a) Démontrez que la coloration rouge est obtenue car la concentration en ion complexe est égale ou supérieure à $5{,}00 \cdot 10^{-5}$ mol · L^{-1}.

b) Quelle masse minimale de cyanure de sodium faut-il ajouter pour décolorer la solution ?

22. Déterminez les concentrations molaires en ions $Zn^{2+}(aq)$ et en ions cyanure libres d'une solution aqueuse de tétracyanozincate de potassium, $K_2[Zn(CN)_4]$, de concentration 0,10 mol · L^{-1}, une fois la solution à l'équilibre à 25 °C.

23. a) Calculez la solubilité du chromate de cuivre(II) dans l'eau pure à 25 °C.

b) Comparez cette solubilité à la solubilité du chromate de cuivre(II) dans une solution aqueuse de KSCN 0,10 mol · L^{-1} à 25 °C.

c) Calculez la concentration en KSCN après l'ajout du chromate de cuivre(II) à 25 °C.

24. Une masse de 5,6 mg de cyanure d'argent est mise en suspension dans 500 mL d'eau. Déterminez le volume minimal d'ammoniac gazeux nécessaire à la dissolution complète du précipité dans les conditions normales de température et de pression. On négligera le caractère acido-basique de l'ammoniac et des ions cyanure.

25. La constante de dissociation de l'ion complexe $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ est de $5{,}7 \cdot 10^{-14}$ à 25 °C. Comparez la solubilité du chlorure d'argent et du bromure d'argent lorsque chacun des solides pur est dissous dans un bécher contenant une solution de thiosulfate de sodium 0,500 mol · L^{-1}.

Retrouvez des exercices supplémentaires sur la page associée à l'ouvrage sur le site dunod.com.



Copyright © 2017 Dunod.

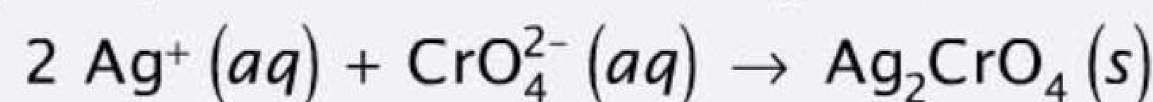
Réponses

1. Établissons un tableau prédictif de la précipitation d'un composé lors de l'ajout d'une solution aqueuse donnée à un cation M^{n+}.

	Ag^+	Cd^{2+}	Al^{3+}	Sr^{2+}
CO_3^{2-}	Précipitation d'Ag_2CO_3	Précipitation de $CdCO_3$	–	Précipitation de $SrCO_3$
OH^-	Précipitation d'Ag_2O	Précipitation de $Cd(OH)_2$	Précipitation d'$Al(OH)_3$	–
S^{2-}	Précipitation d'Ag_2S	Précipitation de CdS	–	–
Cl^-	Précipitation d'AgCl	–	–	–

L'ajout de chlorure d'hydrogène à la solution contenant les différents cations va donc permettre de précipiter AgCl(*s*). Les cations Cd^{2+}(*aq*), Al^{3+}(*aq*) et Sr^{2+}(*aq*) resteront en solution. Après filtration et récupération du chlorure d'argent, on ajoute le sulfure d'hydrogène à la solution résultante. On précipite alors CdS(*s*). Les cations Al^{3+}(*aq*) et Sr^{2+}(*aq*) restent en solution. Après filtration et récupération du sulfure de cadmium, on ajoute l'hydroxyde d'ammonium (solution aqueuse d'ammoniac) à la solution résultante. On précipite alors $Al(OH)_3$(*s*). Le cation Sr^{2+}(*aq*) reste en solution. Après filtration et récupération de l'hydroxyde d'aluminium, du carbonate de sodium est ajouté à la solution résultante. On précipite alors $SrCO_3$(*s*), qui est récupéré par filtration.

2. Dans cet exercice, on fait réagir de la saccharine avec un excès d'ions Ag^+(*aq*). Les ions argent, n'ayant pas réagi avec la saccharine, sont titrés par une solution de chromate de potassium, de concentration connue, pour précipiter le chromate d'argent selon :



$$2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$$

Calculons la quantité de matière d'ions chromate :

$$n_{CrO_4^{2-}} = C_{CrO_4^{2-}} \cdot V_{CrO_4^{2-}} = 0,00342 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 25,4 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 8,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

D'après l'équation, $n_{Ag^+}^{\text{excès}} = 2 \cdot n_{CrO_4^{2-}} = 2 \times 8,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Calculons la quantité de matière d'ions Ag^+(*aq*) au départ :

$$n_{Ag^+}^{\text{départ}} = C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+} = 0,0818 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

→ La quantité de matière d'ions argent ayant réagi avec la saccharine est donc :

$$n_{Ag^+}^{\text{ayant réagi}} = n_{Ag^+}^{\text{départ}} - n_{Ag^+}^{\text{excès}} = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

→ $n_{\text{saccharine}} = n_{Ag^+}^{\text{ayant réagi}} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$m_{\text{saccharine}} = n_{\text{saccharine}} \cdot M_{\text{saccharine}} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 205,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,300 \text{ g}$$

pour 20 comprimés

→ Il y aura donc 0,015 g de saccharine par comprimé.

3. a) Lorsqu'on ajoute une solution aqueuse de nitrate d'argent à une solution aqueuse contenant des ions chlorure, on précipite le chlorure d'argent, AgCl(*s*). Le nitrate d'argent étant en excès, les ions Ag^+(*aq*) excédentaires sont titrés par une solution de thiocyanate de potassium pour précipiter le thiocyanate d'argent AgSCN(*s*), selon : $Ag^+(aq) + SCN^-(aq) \rightarrow AgSCN(s)$

Calculons la quantité de matière d'ions Ag^+(*aq*) au départ :

$$n_{Ag^+}^{\text{départ}} = C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+} = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 40,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Calculons la quantité de matière d'ions $Ag^+(aq)$ en excès. Elle peut être trouvée grâce à la quantité de matière de thiosulfate ajoutée lors du titrage.

D'après l'équation,

$$n_{Ag^+}^{excès} = n_{SCN^-} = C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 16,7 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

→ La quantité de matière d'ions argent ayant réagi avec les ions chlorure est donc :

$$n_{Ag^+}^{ayant\ réagi} = n_{Ag^+}^{départ} - n_{Ag^+}^{excès} = 5,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol} - 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 3,53 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Selon l'équation de précipitation du chlorure d'argent, $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$:

$$n_{Cl^-} = n_{Ag^+}^{ayant\ réagi} = 3,53 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Il y a donc $3,53 \cdot 10^{-5}$ mol d'ions chlorure dans la prise de 10,0 mL → $[Cl^-] = 3,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

La concentration massique s'obtient en multipliant la concentration molaire par la masse molaire :

$C_m = C \cdot M_{Cl^-} = 3,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,125 \text{ g} \cdot L^{-1}$; ce qui est compatible avec les normes de la directive européenne ($< 0,250 \text{ g} \cdot L^{-1}$).

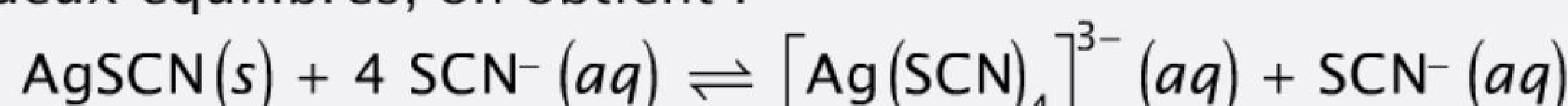
b) Lorsqu'on ajoute des ions thiocyanate, on va dissoudre le précipité de thiocyanate d'argent et former le complexe $[Ag(SCN)_4]^{3-}(aq)$.

Deux équilibres doivent être pris en considération, la dissolution du précipité d'$AgSCN(s)$ et la formation du complexe :



$$AgSCN(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + SCN^-(aq) \quad \text{et} \quad Ag^+(aq) + 4\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Ag(SCN)_4]^{3-}(aq)$$

Si on combine ces deux équilibres, on obtient :



$$AgSCN(s) + 4\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Ag(SCN)_4]^{3-}(aq) + SCN^-(aq)$$

D'après l'équation de titrage, $Ag^+(aq) + SCN^-(aq) \rightarrow AgSCN(s)$:

$$n_{AgSCN} = n_{SCN^-}^{titrage} = C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 16,7 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

D'après l'équation globale, $n_{SCN^-} = 4 \cdot n_{AgSCN} = 4 \times 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 6,68 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = n_{KSCN}$

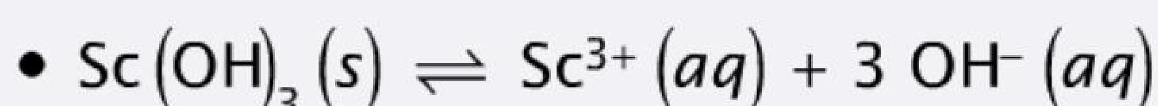
$$m_{KSCN} = n_{KSCN} \cdot M_{KSCN} = 6,68 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \times 97,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6,49 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

4. Calculons les solubilités molaire et massique des différents composés en utilisant leur K_s respectif.



Conseil méthodologique

Voir QCM 3.



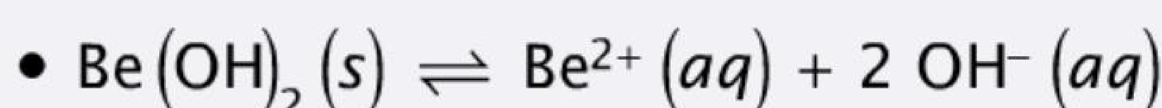
- $Sc(OH)_3(s) \rightleftharpoons Sc^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Sc(OH)_3(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Sc^{3+}(aq)$ et 3s moles d'ions $OH^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s(Sc(OH)_3) = [Sc^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}^3 = s \cdot (3s)^3 = 27 \cdot s^4 \rightarrow s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{2,22 \cdot 10^{-31}}{27}} = 9,52 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La solubilité massique s'obtient en multipliant la concentration molaire par la masse molaire :

$$C_m = s \cdot M_{Sc(OH)_3} = 9,52 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 95,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,14 \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot L^{-1}$$



- $Be(OH)_2(s) \rightleftharpoons Be^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

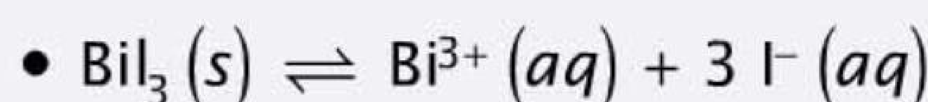
Selon la lecture de l'équilibre de solubilité, si s moles de $Be(OH)_2(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Be^{2+}(aq)$ et 2s moles d'ions $OH^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s(Be(OH)_2) = [Be^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}^2 = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6,92 \cdot 10^{-22}}{4}} = 5,57 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La solubilité massique s'obtient en multipliant la concentration molaire par la masse molaire :

$$C_m = s \cdot M_{Be(OH)_2} = 5,57 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 43,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,40 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot L^{-1}$$

Copyright © 2017 Dunod.



Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si *s* moles de $BiI_3(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère *s* moles d'ions $Bi^{3+}(aq)$ et 3*s* moles d'ions $I^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_S\ (BiI_3) = [Bi^{3+}]_{éq} \cdot [I^-]^3_{éq} = s \cdot (3s)^3 = 27 \cdot s^4 \rightarrow s = \sqrt[4]{\frac{K_S}{27}} = \sqrt[4]{\frac{7{,}71 \cdot 10^{-19}}{27}} = 1{,}30 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$

La solubilité massique s'obtient en multipliant la concentration molaire par la masse molaire :

$$C_m = s \cdot M_{BiI_3} = 1{,}30 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1} \times 589{,}68\ g \cdot mol^{-1} = 7{,}66 \cdot 10^{-3}\ g \cdot L^{-1}$$



Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si *s* moles de $Co_3(AsO_4)_2(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère 3*s* moles d'ions $Co^{2+}(aq)$ et 2*s* moles d'ions $AsO_4^{3-}(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_S\ (Co_3(AsO_4)_2) = [Co^{2+}]^3_{éq} \cdot [AsO_4^{3-}]^2_{éq} = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108 \cdot s^5$$

$$\rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_S}{108}} = \sqrt[5]{\frac{6{,}80 \cdot 10^{-29}}{108}} = 9{,}12 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$$

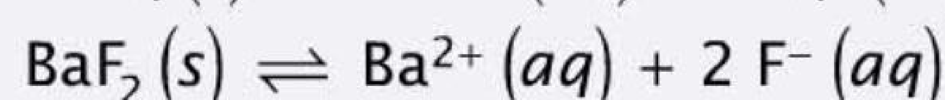
La solubilité massique s'obtient en multipliant la concentration molaire par la masse molaire :

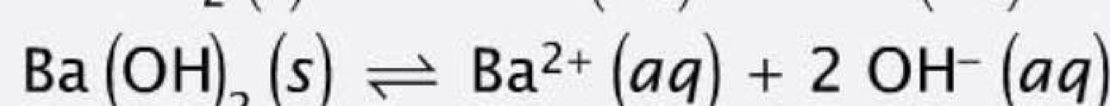
$$C_m = s \cdot M_{Co_3(AsO_4)_2} = 9{,}12 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1} \times 454{,}63\ g \cdot mol^{-1} = 4{,}15 \cdot 10^{-4}\ g \cdot L^{-1}$$

5. Lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum solide à une solution aqueuse contenant des ions sulfate, fluorure et hydroxyde, on peut précipiter $BaSO_4(s)$, $BaF_2(s)$ et $Ba(OH)_2(s)$.

Les équilibres de solubilité de ces différents composés sont :







Ces composés ne libérant pas le même nombre d'ions en solution, seul le calcul de la solubilité au départ du K_S permet de déterminer le composé le plus soluble.

- Calculons la solubilité du sulfate de baryum.

Le produit de solubilité associé à l'équilibre de solubilité de $BaSO_4(s)$ est :

$$K_S\ (BaSO_4) = [Ba^{2+}]_{éq} \cdot [SO_4^{2-}]_{éq}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si *s* moles de $BaSO_4(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère *s* moles d'ions $Ba^{2+}(aq)$ et *s* moles d'ions $SO_4^{2-}(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité à 25 °C devient :

$$K_S\ (BaSO_4) = [Ba^{2+}]_{éq} \cdot [SO_4^{2-}]_{éq} = s \cdot s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_S} = \sqrt{1{,}1 \cdot 10^{-10}} = 1{,}05 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$

- Calculons la solubilité du fluorure de baryum.

Le produit de solubilité associé à l'équilibre de solubilité de $BaF_2(s)$ est :

$$K_S\ (BaF_2) = [Ba^{2+}]_{éq} \cdot [F^-]^2_{éq}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si *s* moles de $BaF_2(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère *s* moles d'ions $Ba^{2+}(aq)$ et 2*s* moles d'ions $F^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité à 25 °C devient :

$$K_S\ (BaF_2) = [Ba^{2+}]_{éq} \cdot [F^-]^2_{éq} = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-7}}{4}} = 3{,}56 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

- Calculons la solubilité de l'hydroxyde de baryum.

Le produit de solubilité associé à l'équilibre de solubilité de $Ba(OH)_2(s)$ est :

$$K_S\ (Ba(OH)_2) = [Ba^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Ba(OH)_2(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Ba^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $OH^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité à 25 °C devient :

$K_S\ (Ba(OH)_2) = [Ba^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{4}} = 1,08 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}$

Le composé le moins soluble est donc le sulfate de baryum, qui précipitera le premier.

6. L'équilibre de solubilité de l'iodure de cuivre(I) est : $CuI(s) \rightleftharpoons Cu^+(aq) + I^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre à 25 °C est : $K_S\ (CuI) = [Cu^+]_{éq} \cdot [I^-]_{éq} = 1,3 \cdot 10^{-12}$ (voir table 8 des tables de constantes).

Au départ, $n_{CuI} = \frac{m_{CuI}}{M_{CuI}} = \frac{0,024\ g}{190,45\ g \cdot mol^{-1}} = 1,26 \cdot 10^{-4}\ mol$

La quantité de matière qui s'est solubilisée dépend du produit de solubilité.

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $CuI(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Cu^+(aq)$ et s moles d'ions $I^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité à 25 °C devient :

$K_S\ (CuI) = [Cu^+]_{éq} \cdot [I^-]_{éq} = s \cdot s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_S} = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-12}} = 1,14 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}$

$\rightarrow$ dans 250 mL, $n_{CuI} = C_{CuI} \cdot V_{CuI} = 1,14 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1} \times 0,25\ L = 2,85 \cdot 10^{-7}\ mol$

Au départ, on a $1,26 \cdot 10^{-4}$ mol de CuI solide. Il s'en est dissous $2,85 \cdot 10^{-7}$ mol.

Il reste donc : $1,26 \cdot 10^{-4}\ mol - 2,85 \cdot 10^{-7}\ mol \approx 1,26 \cdot 10^{-4}$ mol sous forme solide.

$$m_{CuI} = n_{CuI} \cdot M_{CuI} = 1,26 \cdot 10^{-4}\ mol \times 190,45\ g \cdot mol^{-1} = 2,40 \cdot 10^{-2}\ g = 24,0\ mg$$

7. Calculons la solubilité de $Mg_3(PO_4)_2$ dans les différents milieux.

a) Dans l'eau pure

L'équilibre de solubilité de $Mg_3(PO_4)_2$ est : $Mg_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\ Mg^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre est : $K_S\ (Mg_3(PO_4)_2) = [Mg^{2+}]^3_{éq} \cdot [PO_4^{3-}]^2_{éq}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Mg_3(PO_4)_2(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère $3s$ moles d'ions $Mg^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $PO_4^{3-}(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité à 25 °C devient :

$$K_S\ (Mg_3(PO_4)_2) = [Mg^{2+}]^3_{éq} \cdot [PO_4^{3-}]^2_{éq} = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108 \cdot s^5$$

$$\rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_S}{108}} = \sqrt[5]{\frac{1,0 \cdot 10^{-24}}{108}} = 6,21 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}$$

b) Dans une solution aqueuse de phosphate de sodium 0,10 mol·L⁻¹

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Mg_3(PO_4)_2(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère $3s$ moles d'ions $Mg^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $PO_4^{3-}(aq)$.

Établissons un tableau d'avancement pour une solution aqueuse, dans laquelle la concentration en ions phosphate de départ est de $0,10\ mol \cdot L^{-1}$:

	$C_{Mg_3(PO_4)_2(s)}$ (mol·L⁻¹)	$C_{Mg^{2+}(aq)}$ (mol·L⁻¹)	$C_{PO_4^{3-}(aq)}$ (mol·L⁻¹)
Départ	Solide	–	0,10
À l'équilibre	Solide	$3s$	$0,10 + 2s$

Dès lors, le produit de solubilité devient : $K_S\ (Mg_3(PO_4)_2) = [Mg^{2+}]^3_{éq} \cdot [PO_4^{3-}]^2_{éq} = (3s)^3 \cdot (0,10 + 2s)^2$

Cette équation peut se simplifier en considérant que le nombre d'ions phosphate libérés par $Mg_3(PO_4)_2(s)$ est très faible et négligeable devant le nombre d'ions phosphate de départ.

Dès lors, il vient à 25 °C : $K_S\ (Mg_3(PO_4)_2) = 1,0 \cdot 10^{-24} = (3s)^3 \times (0,10)^2 = 0,27 \cdot s^3$

$$\rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{0,27}} = \sqrt[3]{\frac{1,0 \cdot 10^{-24}}{0,27}} = 1,55 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}$$

Copyright © 2017 Dunod.

Remarquons que la simplification effectuée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$2s < 5\ \%\ \text{de}\ 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ (= 5{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

c) Dans une solution aqueuse de nitrate de magnésium 0,25 mol · L⁻¹

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Mg_3(PO_4)_2(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère $3s$ moles d'ions $Mg^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $PO_4^{3-}(aq)$.

Établissons un tableau d'avancement pour une solution aqueuse, dans laquelle la concentration en ions magnésium de départ est de 0,25 mol · L⁻¹ :

	$C_{Mg_3(PO_4)_2(s)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{Mg^{2+}(aq)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{PO_4^{3-}(aq)}$ (mol · L⁻¹)
Départ	Solide	0,25	–
À l'équilibre	Solide	$0{,}25 + 3s$	$2s$

Dès lors, le produit de solubilité devient à 25 °C :

$$K_s\ (Mg_3(PO_4)_2) = [Mg^{2+}]^3_{éq}\cdot[PO_4^{3-}]^2_{éq} = (0{,}25 + 3s)^3\cdot(2s)^2$$

Cette équation peut se simplifier en considérant que le nombre d'ions magnésium libérés par $Mg_3(PO_4)_2(s)$ est très faible et négligeable devant le nombre d'ions magnésium de départ.

Dès lors, il vient : $K_s\ (Mg_3(PO_4)_2) = 1{,}0\cdot10^{-24} = (0{,}25)^3\times(2s)^2$

$$\rightarrow s = \sqrt{\frac{1{,}0\cdot10^{-24}}{0{,}0625}} = 4{,}00\cdot10^{-12}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Remarquons que la simplification effectuée est justifiée car la règle des 5 % est respectée :

$$3s < 5\ \%\ \text{de}\ 0{,}25\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ (= 1{,}25\cdot10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

8. a) L'équilibre de solubilité du chlorure d'argent est : $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre à 25 °C est :

$$K_s\ (AgCl) = [Ag^+]_{éq}\cdot[Cl^-]_{éq} = 1{,}8\cdot10^{-10}\ \text{(voir table 8 des tables de constantes)}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles d'$AgCl(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Ag^+(aq)$ et s moles d'ions $Cl^-(aq)$. Lorsque l'équilibre de solubilité est atteint, les concentrations en ions $Ag^+(aq)$ et $Cl^-(aq)$ sont donc, respectivement, de s mol · L⁻¹ et de s mol · L⁻¹.

Établissons un tableau d'avancement pour une solution aqueuse dans laquelle la concentration en ions chlorure de départ est de $1{,}0\cdot10^{-5}$ mol · L⁻¹ :

	$C_{AgCl(s)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{Ag^+(aq)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{Cl^-(aq)}$ (mol · L⁻¹)
Départ	Solide	–	$1{,}0\cdot10^{-5}$
À l'équilibre	Solide	s	$1{,}0\cdot10^{-5} + s$

Dès lors, le produit de solubilité devient à 25 °C :

$$K_s\ (AgCl) = 1{,}8\cdot10^{-10} = [Ag^+]_{éq}\cdot[Cl^-]_{éq} = s\cdot(1{,}0\cdot10^{-5} + s)$$

Comme la concentration en ions chlorure de départ est très faible ($1{,}0\cdot10^{-5}$ mol · L⁻¹), cette équation ne peut pas se simplifier. On ne peut pas considérer que le nombre d'ions chlorure libérés par $AgCl(s)$ est très faible et négligeable devant le nombre d'ions chlorure de départ (la règle des 5 % n'est pas respectée).

Il faut donc résoudre l'équation du second degré : $s^2 + 1{,}0\cdot10^{-5}\times s - 1{,}8\cdot10^{-10} = 0$

s peut prendre deux valeurs : $9{,}32\cdot10^{-6}$ et $-1{,}93\cdot10^{-5}$ (à rejeter car négative)

$\rightarrow s = 9{,}32\cdot10^{-6}$ mol · L⁻¹

b) Pour qu'il y ait précipitation, il faut que le quotient réactionnel soit égal au produit de solubilité :

$$Q_s = K_s \rightarrow Q_s\ (AgCl) = K_s\ (AgCl) = 1{,}8\cdot10^{-10}$$

$$Q_s = [Ag^+]\cdot[Cl^-] \rightarrow [Ag^+] = \frac{Q_s}{[Cl^-]} = \frac{1{,}8\cdot10^{-10}}{1{,}0\cdot10^{-5}} = 1{,}8\cdot10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

c) $n_{AgNO_3} = n_{Ag^+} = C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+} = 1,8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 100,0 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 1,8 \cdot 10^{-6}\ \text{mol}$

$m_{AgNO_3} = n_{AgNO_3} \cdot M_{AgNO_3} = 1,8 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \times 169,88\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,06 \cdot 10^{-4}\ \text{g} = 0,306\ \text{mg}$

9. L'équilibre de solubilité de l'hydroxyde de calcium est : $Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre est à 25 ºC :

$$K_s\ (Ca(OH)_2) = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ (voir table 8 des tables de constantes)}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Ca(OH)_2(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Ca^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $OH^-(aq)$.

Établissons un tableau d'avancement pour une solution aqueuse, dans laquelle la concentration en ions hydroxyde de départ est de 0,10 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

	$C_{Ca(OH)_2(s)}$ **(mol·L⁻¹)**	$C_{Ca^{2+}(aq)}$ **(mol·L⁻¹)**	$C_{OH^-(aq)}$ **(mol·L⁻¹)**
Départ	Solide	–	0,10
À l'équilibre	Solide	s	$0,10 + 2s$

Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (Ca(OH)_2) = 5,0 \cdot 10^{-6} = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} = s \cdot (0,10 + 2s)^2$$

Cette équation peut se simplifier en considérant que le nombre d'ions hydroxyde libérés par $Ca(OH)_2(s)$ est très faible et négligeable devant le nombre d'ions hydroxyde de départ.

Dès lors, il vient : $K_s\ (Ca(OH)_2) = 5,0 \cdot 10^{-6} = s \times (0,10)^2 \rightarrow s = 5,0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

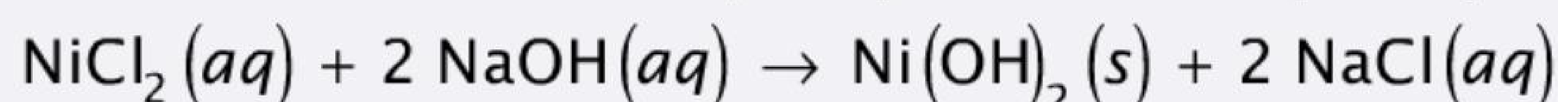
Remarquons que la simplification effectuée est justifiée, la règle des 5 % étant respectée :

$$2s < 5\ \%\ \text{de}\ 0,10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ (= 5,0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$n_{Ca(OH)_2} = C_{Ca(OH)_2} \cdot V_{Ca(OH)_2} = 5,0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 750 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 3,75 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}$$

$$m_{Ca(OH)_2} = n_{Ca(OH)_2} \cdot M_{Ca(OH)_2} = 3,75 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \times 74,10\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0278\ \text{g}$$

10. a) Lorsqu'on fait réagir des solutions aqueuses de chlorure de nickel et d'hydroxyde de sodium, la réaction qui se produit est une réaction de précipitation de l'hydroxyde de nickel :



$$NiCl_2(aq) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Ni(OH)_2(s) + 2\ NaCl(aq)$$

Pour prévoir la formation d'un précipité, il faut comparer le quotient réactionnel Q_s au produit de solubilité K_s à 25 ºC. Il aura précipitation si $Q_s > K_s$ (voir fiche 6).

L'équilibre de solubilité de l'hydroxyde de nickel est : $Ni(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

$$Q_s\ (Ni(OH)_2) = [Ni^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

$n_{Ni^{2+}} = C_{Ni^{2+}} \cdot V_{Ni^{2+}} = 0,20\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15,0 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 3,0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$

$$\rightarrow [Ni^{2+}] = \frac{n_{Ni^{2+}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{3,0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{(15,0 + 20,0) \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 8,57 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_{OH^-} = C_{OH^-} \cdot V_{OH^-} = 0,25\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20,0 \cdot 10^{-3}\ \text{L} = 5,0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$\rightarrow [OH^-] = \frac{n_{OH^-}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{(15,0 + 20,0) \cdot 10^{-3}\ \text{L}} = 0,143\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dès lors, $Q_s\ (Ni(OH)_2) = [Ni^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = (8,57 \cdot 10^{-2}) \times (0,143)^2 = 1,8 \cdot 10^{-3}$

$Q_s\ (Ni(OH)_2) = 1,8 \cdot 10^{-3} > K_s\ (Ni(OH)_2) = 5,5 \cdot 10^{-16} \rightarrow$ précipitation de l'hydroxyde de nickel

b) D'après les quantités de matière calculées au point a), $OH^-(aq)$ est le réactif limitant.

$n_{Ni(OH)_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{OH^-} = \frac{1}{2} \times 5,0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} = 0,0025\ \text{mol}$

$$m_{Ni(OH)_2} = n_{Ni(OH)_2} \cdot M_{Ni(OH)_2} = 0,0025\ \text{mol} \times 92,71\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,232\ \text{g}$$

Copyright © 2017 Dunod.

c) Calculons la concentration en ions chlorure en fin de réaction.

Attention, en fin de réaction, le volume est le volume total de solution, soit 35,0 mL !

$$n_{Cl^-} = 2 \cdot n_{NiCl_2} \rightarrow C_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-} = 2 \times 3{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow C_{Cl^-} \times 35{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2 \times 3{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\rightarrow C_{Cl^-} = 0{,}171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

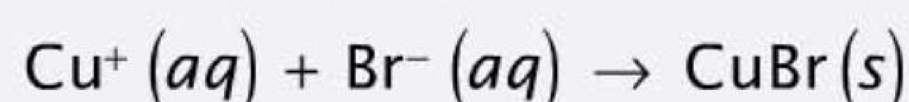
11. a) Lorsque des solutions aqueuses de bromure de zinc et de sulfate de cuivre(I) réagissent, la réaction qui se produit est une réaction de précipitation du bromure de cuivre(I).

En effet, en phase aqueuse, les deux composés se dissocient selon :



$$ZnBr_2\,(aq) \rightarrow Zn^{2+}\,(aq) + 2\,Br^-\,(aq) \text{ et } Cu_2SO_4\,(aq) \rightarrow 2\,Cu^+\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq)$$

On va donc précipiter le bromure de cuivre(I), selon l'équation ionique nette :



$$Cu^+\,(aq) + Br^-\,(aq) \rightarrow CuBr\,(s)$$

Pour prévoir la formation d'un précipité, il faut comparer le quotient réactionnel Q_S au produit de solubilité K_S. Il aura précipitation si $Q_S > K_S$ (voir fiche 6).

L'équilibre de solubilité du bromure de cuivre(I) est : $CuBr\,(s) \rightleftharpoons Cu^+\,(aq) + Br^-\,(aq)$

$$Q_S\,(CuBr) = [Cu^+] \cdot [Br^-]$$



Conseil méthodologique

Voir QCM 14.

$$n_{Cu^+} = 2 \cdot n_{Cu_2SO_4} = 2 \cdot \frac{m_{Cu_2SO_4}}{M_{Cu_2SO_4}} = 2 \times \frac{1{,}00 \text{ g}}{223{,}16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8{,}96 \cdot 10^{-3} \text{ mol dans } 1{,}50 \text{ L}$$

$$\rightarrow [Cu^+] = \frac{8{,}96 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{1{,}50 \text{ L}} = 5{,}97 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_{Br^-} = 2 \cdot n_{ZnBr_2} = 2 \cdot \frac{m_{ZnBr_2}}{M_{ZnBr_2}} = 2 \times \frac{1{,}00 \text{ g}}{225{,}21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8{,}88 \cdot 10^{-3} \text{ mol dans } 1{,}50 \text{ L}$$

$$\rightarrow [Br^-] = \frac{8{,}88 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{1{,}50 \text{ L}} = 5{,}92 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dès lors, $Q_S\,(CuBr) = [Cu^+] \cdot [Br^-] = (5{,}97 \cdot 10^{-3}) \times (5{,}92 \cdot 10^{-3}) = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$

$Q_S\,(CuBr) = 3{,}53 \cdot 10^{-5} > K_S\,(CuBr) = 6{,}3 \cdot 10^{-9} \rightarrow$ précipitation du bromure de cuivre(I)

b) Pour initier la précipitation du bromure de cuivre(I), il faut que le quotient réactionnel soit égal au produit de solubilité à 25 °C : $Q_S = K_S \rightarrow Q_S\,(CuBr) = K_S\,(CuBr) = 6{,}3 \cdot 10^{-9} = [Cu^+] \cdot [Br^-]$

Comme le bromure de zinc se dissocie selon : $ZnBr_2\,(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}\,(aq) + 2\,Br^-\,(aq)$, dans une solution aqueuse de $ZnBr_2$ 0,002 mol·L^{-1}, $[Br^-] = 2 \cdot [ZnBr_2] = 0{,}004$ mol·L^{-1}.

$$\rightarrow [Cu^+] = \frac{Q_S}{[Br^-]} = \frac{6{,}3 \cdot 10^{-9}}{0{,}004} = 1{,}58 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dans 5,5 L de solution, $n_{Cu^+} = C_{Cu^+} \cdot V_{Cu^+} = 1{,}58 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 5{,}5 \text{ L} = 8{,}69 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

Comme le sulfate de cuivre(I) se dissocie selon : $Cu_2SO_4\,(aq) \rightleftharpoons 2\,Cu^+\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq)$, dans une solution aqueuse de Cu_2SO_4 : $n_{Cu_2SO_4} = \frac{1}{2} \cdot n_{Cu^+} = \frac{1}{2} \times 8{,}69 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4{,}34 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

$$m_{Cu_2SO_4} = n_{Cu_2SO_4} \cdot M_{Cu_2SO_4} = 4{,}34 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \times 223{,}16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 9{,}68 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

12. a) **Première méthode**

L'équilibre de solubilité de $CaSO_4$ est : $CaSO_4\,(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre est : $K_S\,(CaSO_4) = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [SO_4^{2-}]_{éq}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $CaSO_4(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Ca^{2+}(aq)$ et s moles d'ions $SO_4^{2-}(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité à 25 °C devient :

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$K_s\,(CaSO_4) = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [SO_4^{2-}]_{éq} = s \cdot s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{4,9 \cdot 10^{-5}} = 0,007 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

On peut donc dissoudre 0,007 mole de sulfate de calcium dans 1 L d'eau pure.

Calculons la quantité de matière dans 5,00 g de sulfate de calcium :

$$n_{CaSO_4} = \frac{m_{CaSO_4}}{M_{CaSO_4}} = \frac{5,00 \text{ g}}{136,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0367 \text{ mol}$$

Si 0,007 mol de sulfate de calcium peuvent être dissous dans 1 L, 0,0367 mol de ce même sel seront dissous dans $\frac{0,0367 \text{ mol}}{0,007 \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 5,24$ L.

Deuxième méthode

Calculons la quantité de matière dans 5,00 g de sulfate de calcium :

$$n_{CaSO_4} = \frac{m_{CaSO_4}}{M_{CaSO_4}} = \frac{5,00 \text{ g}}{136,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0367 \text{ mol} = n_{Ca^{2+}} = n_{SO_4^{2-}}$$

Pour savoir si cette quantité de matière sera totalement solubilisée, il faut comparer le quotient réactionnel au produit de solubilité K_s. Il aura dissolution complète, si $Q_s < K_s$ (voir fiche 6).

$$Q_s < K_s \rightarrow [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] < K_s\ (= 4,9 \cdot 10^{-5}). \text{ Donc } \left(\frac{0,0367}{V}\right) \times \left(\frac{0,0367}{V}\right) < 4,9 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{C'est-à-dire } \left(\frac{1,35 \cdot 10^{-3}}{V^2}\right) < 4,9 \cdot 10^{-5} \rightarrow V^2 > 27,49 \rightarrow V > 5,24 \text{ L}$$

b) Pour prévoir la formation d'un précipité, il faut comparer le quotient réactionnel Q_s au produit de solubilité K_s. Il y aura précipitation si $Q_s > K_s$ (voir fiche 6).

Déterminons le quotient réactionnel Q_s du sulfate de calcium.



$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad Q_s\,(CaSO_4) = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$$

$$n_{Ca^{2+}} = C_{Ca^{2+}} \cdot V_{Ca^{2+}} = 0,004 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 50,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\rightarrow \left[Ca^{2+}\right] = \frac{n_{Ca^{2+}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{(100,0 + 50,0) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

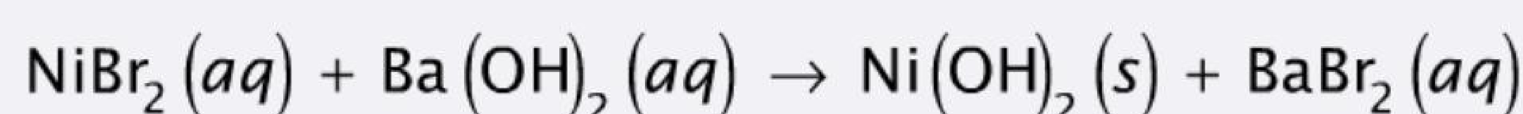
$$n_{SO_4^{2-}} = C_{SO_4^{2-}} \cdot V_{SO_4^{2-}} = 0,004 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 100,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\rightarrow \left[SO_4^{2-}\right] = \frac{n_{SO_4^{2-}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{(100,0 + 50,0) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Dès lors, $Q_s\,(CaSO_4) = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = (1,33 \cdot 10^{-3}) \times (2,67 \cdot 10^{-3}) = 3,6 \cdot 10^{-6}$

$Q_s\,(CaSO_4) = 3,6 \cdot 10^{-6} < K_s\,(CaSO_4) = 4,9 \cdot 10^{-5} \rightarrow$ pas de précipitation du sulfate de calcium

13. Lorsque des solutions aqueuses de bromure de nickel(II) et d'hydroxyde de baryum sont mises en présence à 25 °C, la réaction qui se produit est une réaction de précipitation de l'hydroxyde de nickel :



$$NiBr_2(aq) + Ba(OH)_2(aq) \rightarrow Ni(OH)_2(s) + BaBr_2(aq)$$

L'hydroxyde de baryum étant un sel peu soluble, vérifions tout d'abord si l'entièreté de ce composé est solubilisée.

L'équilibre de solubilité de $Ba(OH)_2$ est : $Ba(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre est : $K_s\,(Ba(OH)_2) = [Ba^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Ba(OH)_2(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Ba^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $OH^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\,(Ba(OH)_2) = [Ba^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{4}} = 0,108 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Copyright © 2017 Dunod.

Calculons la quantité de matière dans 1,75 g d'hydroxyde de baryum :

$$n_{Ba(OH)_2} = \frac{m_{Ba(OH)_2}}{M_{Ba(OH)_2}} = \frac{1{,}75 \text{ g}}{171{,}35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}02 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$ dans 1 kg d'eau, c'est-à-dire dans 1 L d'eau

$\rightarrow C_{Ba(OH)_2} < s_{Ba(OH)_2} \rightarrow$ Tout l'hydroxyde de baryum est dissous.

À présent, vérifions si l'hydroxyde de nickel précipite lorsqu'on mélange $Ba(OH)_2(aq)$ et $NiBr_2(aq)$.

Pour prévoir la formation d'un précipité, il faut comparer le quotient réactionnel Q_S au produit de solubilité K_S. Il y aura précipitation si $Q_S > K_S$ (voir fiche 6).

L'équilibre de solubilité de l'hydroxyde de nickel est : $Ni(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

$$Q_S\ (Ni(OH)_2) = [Ni^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

$$n_{Ni^{2+}} = n_{NiBr_2} = C_{NiBr_2} \cdot V_{NiBr_2} = 1{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 30{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 3{,}00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\rightarrow [Ni^{2+}] = \frac{n_{Ni^{2+}}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{3{,}00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{(500{,}0 + 30{,}0) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 5{,}66 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_{Ba(OH)_2} = \frac{m_{Ba(OH)_2}}{M_{Ba(OH)_2}} = \frac{1{,}75 \text{ g}}{171{,}35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}02 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$ dans 1 kg d'eau, c'est-à-dire dans 1 L d'eau

$\rightarrow$ dans 500 mL, $n_{Ba(OH)_2} = 5{,}10 \cdot 10^{-3}$ mol

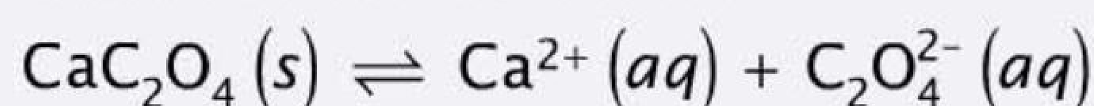
$n_{OH^-} = 2 \cdot n_{Ba(OH)_2} = 1{,}02 \cdot 10^{-2}$ mol

$$\rightarrow [OH^-] = \frac{n_{OH^-}}{V_{\text{total de solution}}} = \frac{1{,}02 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{(500{,}0 + 30{,}0) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 1{,}92 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dès lors, $Q_S\ (Ni(OH)_2) = [Ni^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = (5{,}66 \cdot 10^{-4}) \times (1{,}92 \cdot 10^{-2})^2 = 2{,}1 \cdot 10^{-7}$

$Q_S\ (Ni(OH)_2) = 2{,}1 \cdot 10^{-7} > K_S\ (Ni(OH)_2) = 5{,}5 \cdot 10^{-16} \rightarrow$ précipitation de l'hydroxyde de nickel

14. a) L'équilibre de solubilité de l'oxalate de calcium est :



$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre à 25 °C est :

$$K_S\ (CaC_2O_4) = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [C_2O_4^{2-}]_{éq} = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$$ (voir table 8 des tables de constantes)

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si *s* moles de $CaC_2O_4(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère *s* moles d'ions $Ca^{2+}(aq)$ et *s* moles d'ions $C_2O_4^{2-}(aq)$. Lorsque l'équilibre de solubilité est atteint, les concentrations en ions $Ca^{2+}(aq)$ et $C_2O_4^{2-}(aq)$ sont donc, respectivement, de s mol · L^{-1} et de s mol · L^{-1}.

Dès lors, le produit de solubilité devient : $K_S\ (CaC_2O_4) = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [C_2O_4^{2-}]_{éq} = s \cdot s = s^2$

$$\rightarrow s = \sqrt{K_S} = \sqrt{2{,}3 \cdot 10^{-9}} = 4{,}80 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Calculons la quantité de matière dans 768 mg d'oxalate de calcium :

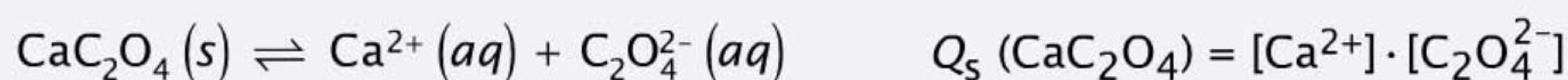
$$n_{CaC_2O_4} = \frac{m_{CaC_2O_4}}{M_{CaC_2O_4}} = \frac{0{,}768 \text{ g}}{128{,}10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Si $4{,}80 \cdot 10^{-5}$ mol de $CaC_2O_4(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, $6{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol seront solubilisées dans :

$$V = \frac{n}{C} = \frac{6{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{4{,}80 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 125{,}0 \text{ L}$$

b) Pour prévoir la formation d'un précipité, il faut comparer le quotient réactionnel Q_S au produit de solubilité K_S. Il aura précipitation si $Q_S > K_S$ (voir fiche 6).

Déterminons le quotient réactionnel Q_S de l'oxalate de calcium.



$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \qquad Q_S\ (CaC_2O_4) = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]$$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



Conseil méthodologique

Rappel : Pour passer d'une concentration équivalente à une concentration molaire :

$$Eq = n \cdot \text{charge (voir chapitre 1)}$$

$\rightarrow 0{,}5 \cdot 10^{-5}\ Eq_{C_2O_4^{2-}} = 2 \cdot n_{C_2O_4^{2-}} \rightarrow n_{C_2O_4^{2-}} = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol

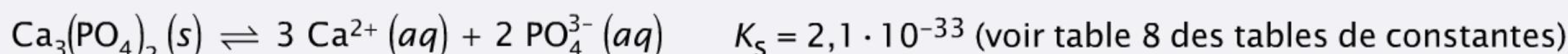
$\rightarrow 0{,}001\ Eq_{Ca^{2+}} = 2 \cdot n_{Ca^{2+}} \rightarrow n_{Ca^{2+}} = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol

$$\rightarrow \left[Ca^{2+}\right] = 5{,}0 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1} \text{ et } \left[C_2O_4^{2-}\right] = 2{,}5 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}$$

Dès lors, $Q_s\ (CaC_2O_4) = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = (5 \cdot 10^{-4}) \times (2{,}5 \cdot 10^{-6}) = 1{,}2 \cdot 10^{-9}$

$Q_s\ (CaC_2O_4) = 1{,}2 \cdot 10^{-9} < K_s\ (CaC_2O_4) = 2{,}3 \cdot 10^{-9} \rightarrow$ pas de précipitation de l'oxalate de calcium

15. L'équilibre de solubilité du phosphate de calcium est :



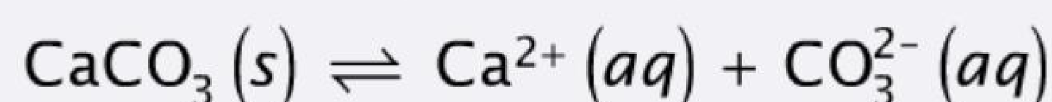
$$Ca_3(PO_4)_2\,(s) \rightleftharpoons 3\ Ca^{2+}\,(aq) + 2\ PO_4^{3-}\,(aq) \qquad K_s = 2{,}1 \cdot 10^{-33} \text{ (voir table 8 des tables de constantes)}$$

Pour prévoir la formation d'un précipité, il faut comparer le quotient réactionnel Q_s au produit de solubilité K_s. Il aura précipitation si $Q_s > K_s$ (voir fiche 6).

$$Q_s\ (Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (1{,}2 \cdot 10^{-3})^3 \times (6{,}7 \cdot 10^{-9})^2 = 7{,}8 \cdot 10^{-26}$$

$Q_s\ (Ca_3(PO_4)_2) = 7{,}8 \cdot 10^{-26} > K_s\ (Ca_3(PO_4)_2) = 2{,}1 \cdot 10^{-33} \rightarrow$ précipitation du phosphate de calcium

16. a) Ces deux sels insolubles se caractérisent par les équilibres de solubilité suivants :



$$CaCO_3\,(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq)$$



$$MgCO_3\,(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq)$$

Pour des composés libérant le même nombre d'ions en solution, le composé le plus soluble est celui dont la valeur de K_s est la plus élevée (voir fiche 3). Dans notre cas, $K_s\ (CaCO_3) < K_s\ (MgCO_3)$ (voir table 8 des tables de constantes). Le composé le plus soluble est donc $MgCO_3$ et le composé le moins soluble est $CaCO_3$. Le carbonate de calcium précipitera le premier.

b) Pour observer une précipitation, il faut que le quotient réactionnel soit égal au produit de solubilité : $Q_s = K_s \rightarrow Q_s\ (CaCO_3) = K_s\ (CaCO_3) = 3{,}4 \cdot 10^{-9}$ (voir table 8 des tables de constantes)

$$Q_s = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \rightarrow \left[CO_3^{2-}\right] = \frac{Q_s}{\left[Ca^{2+}\right]} = \frac{3{,}4 \cdot 10^{-9}}{0{,}010} = 3{,}4 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$$

c) Pour observer une précipitation, il faut que le quotient réactionnel soit égal au produit de solubilité : $Q_s = K_s \rightarrow Q_s\ (MgCO_3) = K_s\ (MgCO_3) = 6{,}8 \cdot 10^{-6}$ (voir table 8 des tables de constantes)

$$Q_s = [Mg^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \rightarrow \left[CO_3^{2-}\right] = \frac{Q_s}{\left[Mg^{2+}\right]} = \frac{6{,}8 \cdot 10^{-6}}{0{,}010} = 6{,}8 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$$

d) Connaissant la concentration en ions carbonate lorsque $CaCO_3$ commence à précipiter, on peut alors déterminer la concentration en ions calcium à ce moment-là. Cette concentration dépendra du produit de solubilité de $CaCO_3 = 3{,}4 \cdot 10^{-9}$ (voir table 8 des tables de constantes).

$$K_s\ (CaCO_3) = [Ca^{2+}]_{éq} \cdot [CO_3^{2-}]_{éq} \rightarrow \left[Ca^{2+}\right]_{éq} = \frac{K_s}{\left[CO_3^{2-}\right]_{éq}} = \frac{3{,}4 \cdot 10^{-9}}{6{,}8 \cdot 10^{-4}} = 5{,}0 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}$$

e) La séparation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par précipitation sélective sera efficace si le pourcentage d'ions Ca^{2+} dans la solution, au moment de la précipitation du carbonate de magnésium, est $< 0{,}1\ \%$.

Ce pourcentage s'obtient en faisant le rapport de la concentration résiduelle en ions calcium et de la concentration en ions calcium initiale :

$$\% = \frac{[Ca^{2+}]_{résiduelle}}{[Ca^{2+}]_{initiale}} \cdot 100\ \% = \frac{5{,}0 \cdot 10^{-6}}{0{,}010} \times 100\ \% = 0{,}05\ \%$$

La séparation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par précipitation sélective est donc bien efficace.

17. a) Lorsque de l'hydroxyde de sodium est ajouté à une solution contenant des ions $Mn^{2+}(aq)$ et $Cr^{3+}(aq)$, deux précipités peuvent se former : $Mn(OH)_2$ et $Cr(OH)_3$. Ces deux composés ne libérant pas le même nombre d'ions en solution, seul le calcul de la solubilité au départ du K_s permet de déterminer le composé le plus soluble.

Copyright © 2017 Dunod.

• Calculons la solubilité de l'hydroxyde de manganèse(II).

L'équilibre de solubilité de $Mn(OH)_2(s)$ est : $Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre est : $K_s\ (Mn(OH)_2) = [Mn^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Mn(OH)_2(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Mn^{2+}(aq)$ et $2s$ moles d'ions $OH^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (Mn(OH)_2) = [Mn^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3 \to s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-13}}{4}} = 3,42 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$

• Calculons la solubilité de l'hydroxyde de chrome(III).

L'équilibre de solubilité de $Cr(OH)_3(s)$ est : $Cr(OH)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre est : $K_s\ (Cr(OH)_3) = [Cr^{3+}]_{éq} \cdot [OH]^3_{éq}$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $Cr(OH)_3(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Cr^{3+}(aq)$ et $3s$ moles d'ions $OH^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (Cr(OH)_3) = [Cr^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]^3_{éq} = s \cdot (3s)^3 = 27 \cdot s^4 \to s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{6,3 \cdot 10^{-31}}{27}} = 1,24 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}$$

L'hydroxyde de chrome(III) est donc le moins soluble et précipitera le premier.

b) Pour l'hydroxyde de chrome(III) :

$$K_s\ (Cr(OH)_3) = [Cr^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]^3_{éq} = 6,3 \cdot 10^{-31} \text{ (voir table 8 des tables de constantes)}$$

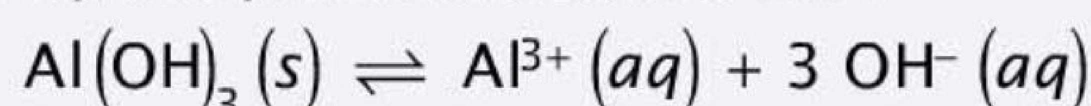
$$\to [OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[Cr^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-31}}{10^{-6}}} = 8,57 \cdot 10^{-9}\ mol \cdot L^{-1}$$

c) Pour l'hydroxyde de manganèse(II) :

$$K_s\ (Mn(OH)_2) = [Mn^{2+}]_{éq} \cdot [OH^-]^2_{éq} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ (voir table 8 des tables de constantes)}$$

$$\to [OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Mn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-13}}{0,01}} = 4,00 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}$$

18. a) L'équilibre de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium est :



$$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$$

À cet équilibre est associé un produit de solubilité, K_s.

Ce produit de solubilité étant une constante d'équilibre, elle dépend de la température selon :

$$K_s = cste \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^0_{sol}}{R \cdot T}\right) \text{ (voir fiche 5)}$$

Si cette équation est linéarisée, on obtient : $\ln \frac{K_s(T_1)}{K_s(T_2)} = \frac{-\Delta H^0_{sol}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

À 25 °C, le produit de solubilité d'une forme allotropique de l'hydroxyde d'aluminium vaut $K_s = 3,7 \cdot 10^{-15}$.

Connaissant la solubilité d'$Al(OH)_3$ à 15 °C, nous allons pouvoir déterminer le produit de solubilité de ce composé à cette température.

Le produit de solubilité associé à l'équilibre de solubilité de $Al(OH)_3(s)$ est :

$$K_s\ (Al(OH)_3) = [Al^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]^3_{éq}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles d'$Al(OH)_3(s)$ se solubilisent dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Al^{3+}(aq)$ et $3s$ moles d'ions $OH^-(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

$$K_s\ (Al(OH)_3) = [Al^{3+}]_{éq} \cdot [OH^-]^3_{éq} = s \cdot (3s)^3 = 27 \cdot s^4$$

→ Dans l'eau pure, à 15 °C, $K_s = 27 \times (3,49 \cdot 10^{-4})^4 = 4,0 \cdot 10^{-13}$

Dès lors la relation $\ln \frac{K_s(T_1)}{K_s(T_2)} = \frac{-\Delta H^0_{sol}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ devient :

$\ln \frac{3,7 \cdot 10^{-15}}{4,0 \cdot 10^{-13}} = \frac{-\Delta H^0_{sol}}{8,314} \times \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{288,15}\right) \to \Delta H^0_{sol} = -334,5\ kJ \cdot mol^{-1}$ → La dissolution est exo-

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

thermique ; ce qui signifie que la solubilité du composé diminue lorsque la température augmente.

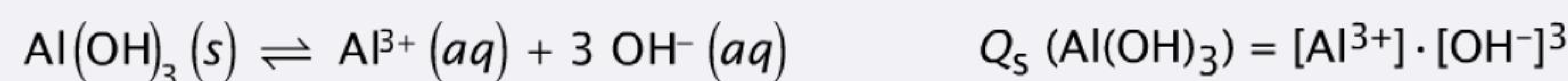
b) Lors du mélange, à 25 °C, des solutions aqueuses de sulfate d'aluminium et d'hydroxyde de sodium, la précipitation d'hydroxyde d'aluminium est observée selon :



$$Al_2(SO_4)_3\,(aq) + 6\ NaOH(aq) \rightarrow 2\ Al(OH)_3\,(s) + 3\ Na_2SO_4\,(aq)$$

Pour prévoir la formation d'un précipité, il faut comparer le quotient réactionnel Q_S au produit de solubilité K_S. Il y aura précipitation si $Q_S > K_S$ (voir fiche 6).

Déterminons le quotient réactionnel Q_S de l'hydroxyde d'aluminium.



$$Al(OH)_3\,(s) \rightleftharpoons Al^{3+}\,(aq) + 3\ OH^-\,(aq) \qquad Q_S\ (Al(OH)_3) = [Al^{3+}]\cdot[OH^-]^3$$

$$n_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{m_{Al_2(SO_4)_3}}{M_{Al_2(SO_4)_3}} = \frac{0{,}855\ g}{342{,}14\ g\cdot mol^{-1}} = 2{,}50\cdot 10^{-3}\ mol \rightarrow n_{Al^{3+}} = 2\cdot n_{Al_2(SO_4)_3} = 5{,}0\cdot 10^{-3}\ mol$$

$$\rightarrow [Al^{3+}] = \frac{n_{Al^{3+}}}{V_{total\ de\ solution}} = \frac{5{,}0\cdot 10^{-3}\ mol}{(10{,}0 + 15{,}0)\cdot 10^{-3}\ L} = 3{,}33\cdot 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$$

$$n_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} = \frac{0{,}800\ g}{40{,}00\ g\cdot mol^{-1}} = 2{,}00\cdot 10^{-2}\ mol = n_{OH^-}$$

$$\rightarrow [OH^-] = \frac{n_{OH^-}}{V_{total\ de\ solution}} = \frac{0{,}02\ mol}{(10{,}0 + 15{,}0)\cdot 10^{-3}\ L} = 0{,}133\ mol\cdot L^{-1}$$

Dès lors, $Q_S\ (Al(OH)_3) = [Al^{3+}]\cdot[OH^-]^3 = (3{,}33\cdot 10^{-2}) \times (0{,}133)^3 = 7{,}9\cdot 10^{-5}$

$Q_S\ (Al(OH)_3) = 7{,}9\cdot 10^{-5} > K_S\ (Al(OH)_3) = 3{,}7\cdot 10^{-15} \rightarrow$ précipitation de l'hydroxyde d'aluminium.

19. La nomenclature des complexes est reprise dans la fiche 9.

a) L'ion hexaamminechrome(III) est l'ion $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$.

Dans cet ion, il y a 6 ligands NH_3 (hexaammine). Le chrome est du chrome(III). La charge du complexe est donc donnée par : $+3 + 6 \times 0 = x \rightarrow x = +3$.

b) L'ion tétraamminecarbonatocobalt(III) est l'ion $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$

Dans cet ion, il y a 4 ligands NH_3 (tétraammine) et un ligand CO_3^{2-} (carbonato). Le cobalt est du cobalt(III). La charge de l'ion complexe est donc donnée par : $+3 + 4 \times 0 + (-2) = x \rightarrow x = +1$

c) L'ion dicyanoargentate est l'ion $[Ag(CN)_2]^-$.

Cet ion complexe est anionique (terminaison « ate » pour le métal). Dans cet ion, il y a 2 ligands CN^- (dicyano). L'argent ayant une valence (I), la charge de l'ion complexe est donc donnée par :

$$+1 + 2 \times (-1) = x \rightarrow x = -1.$$

d) L'ion hexachloroferrate(III) est l'ion $[FeCl_6]^{3-}$

Cet ion complexe est anionique (terminaison « ate » pour le métal). Dans cet ion, il y a 6 ligands Cl^- (hexachloro). Le fer est du fer(III). La charge du complexe est donc donnée par : $+3 + 6 \times (-1) = x \rightarrow x = -3$.

e) $[Hg(CN)_4]^{2-}$ est l'ion tétracyanomercurate(II).

Dans cet ion, il y a 4 ligands CN^- → tétracyano-. L'ion complexe étant anionique, la terminaison sera « ate » pour le métal → ion tétracyanomercurate. La charge de l'ion complexe étant –2, la charge du cation métallique est donc donnée par :

$$x + 4 \times (-1) = -2 \rightarrow x = +2$$

f) $[Cd(H_2O)_4]^{2+}$ est l'ion tétraaquacadmium.

Dans cet ion, il y a 4 ligands H_2O → tétraaqua-. L'ion complexe étant cationique → ion tétraaquacadmium. La charge de l'ion complexe étant +2, la charge du cation métallique est donc donnée par :

$$x + 4 \times (0) = +2 \rightarrow x = +2$$

Le cadmium ayant toujours la valence (II), on ne la note pas dans le nom du complexe.

Copyright © 2017 Dunod.

g) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ est l'ion trioxalatoferrate(III).

Dans cet ion, il y a 3 ligands $C_2O_4^{2-}$ → trioxalato-. L'ion complexe étant anionique, la terminaison sera « ate » pour le métal → ion trioxalatoferrate. La charge de l'ion complexe étant –3, la charge du cation métallique est donc donnée par :

$$x + 3 \times (-2) = -3 \rightarrow x = +3$$

h) $[CuCl_4]^{2-}$ est l'ion tétrachlorocuprate(II).

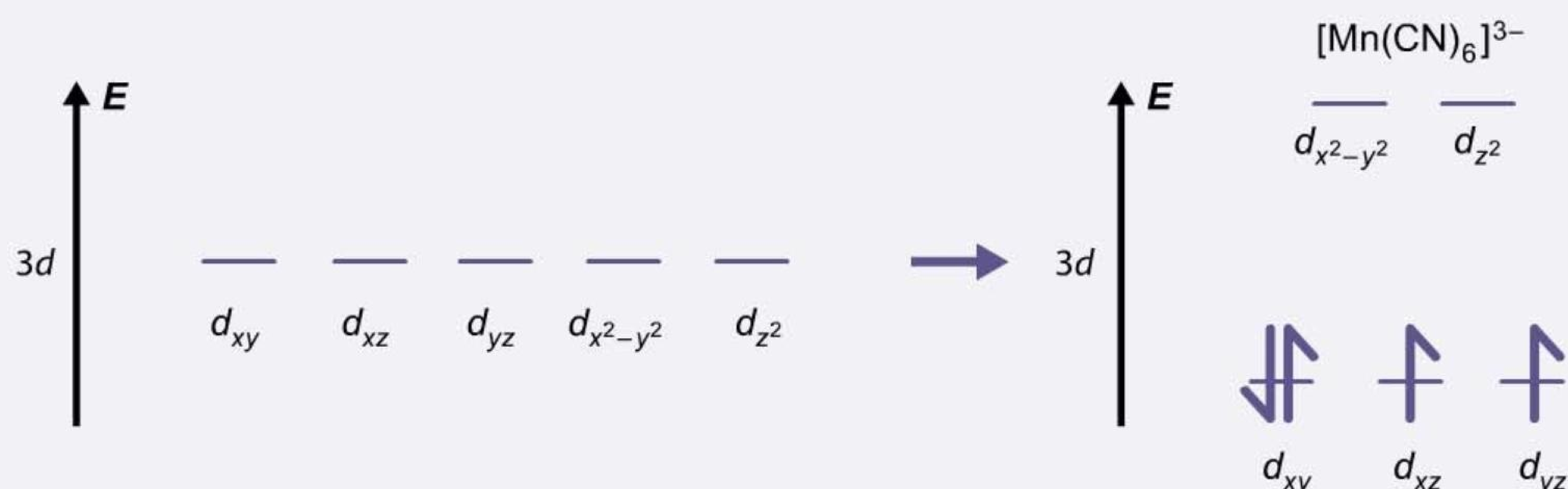
Dans cet ion, il y a 4 ligands Cl^- → tétrachloro. L'ion complexe étant anionique, la terminaison sera « ate » pour le métal → ion tétrachlorocuprate. La charge de l'ion complexe étant –2, la charge du cation métallique est donc donnée par :

$$x + 4 \times (-1) = -2 \rightarrow x = +2$$

20 Les deux ions sont des complexes de Mn^{3+}. Ce cation a une configuration électronique [Ar] $4s^0\ 3d^4$.

Sous l'effet du champ octaédrique des ligands CN^- (ligands à champ fort – ΔE grand) (voir fiche 14), la dégénérescence des orbitales *d* va être levée et les quatre électrons *d* vont occuper les niveaux orbitalaires les plus bas en énergie, en respectant le principe d'exclusion de Pauli[1].

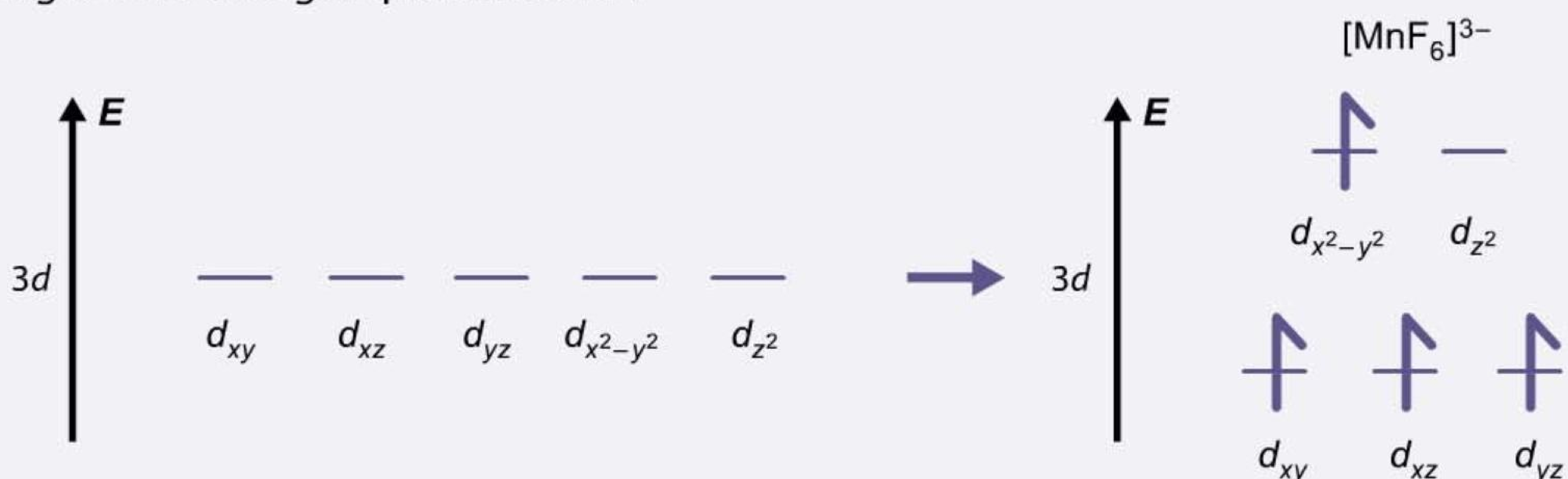
Le diagramme énergétique est donc :



Le complexe $[Mn(CN)_6]^{3-}$ possède deux électrons non appariés et sera donc paramagnétique.

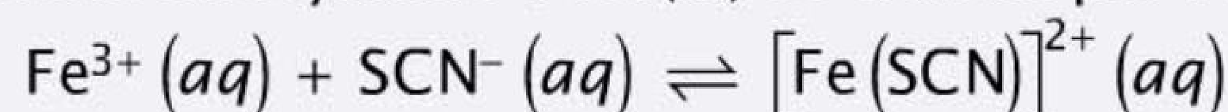
Sous l'effet du champ octaédrique des ligands F^- (ligands à champ faible – ΔE petit), la dégénérescence des orbitales *d* va être levée et les quatre électrons *d* vont occuper tous les niveaux orbitalaires, en respectant à la fois la règle de Hund et le principe d'exclusion de Pauli[1].

Le diagramme énergétique est donc :



Le complexe $[MnF_6]^{3-}$ possède quatre électrons non appariés et sera donc également paramagnétique.

21. a) La formation du complexe thiocyanato-*S*-fer(III) se traduit par l'équilibre :



$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq)$$

Cet équilibre est caractérisé par une constante de formation du complexe : $K_f = 8{,}9 \cdot 10^2$ (voir table 9 des tables de constantes).

Calculons les quantités de matière des réactifs au départ.

$$n_{KSCN} = \frac{m_{KSCN}}{M_{KSCN}} = \frac{9{,}718\ g}{97{,}18\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}100\ mol = n_{SCN^-}$$

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$n_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{m_{Fe_2(SO_4)_3}}{M_{Fe_2(SO_4)_3}} = \frac{0,200\ g}{399,86\ g \cdot mol^{-1}} = 5,00 \cdot 10^{-4}\ mol$$
$$\rightarrow n_{Fe^{3+}} = 2 \cdot n_{Fe_2(SO_4)_3} = 1,00 \cdot 10^{-3}\ mol$$

Réalisons un tableau d'avancement :

	$C_{Fe^{3+}(aq)}$ **(mol·L⁻¹)**	$C_{SCN^-(aq)}$ **(mol·L⁻¹)**	$C_{[Fe(SCN)]^{2+}(aq)}$ **(mol·L⁻¹)**
Départ	0,001	0,100	–
À l'équilibre	0,001 – x	0,100 – x	x

$$K_f = \frac{[\text{Complexe}]_{éq}}{[Fe^{3+}]_{éq} \cdot [SCN^-]_{éq}} = 8,9 \cdot 10^2 = \frac{x}{(0,001 - x) \times (0,100 - x)}$$

L'équation à résoudre est donc : $8,9 \cdot 10^2 \times x^2 - 90,89 \times x + 0,089 = 0$

x peut prendre deux valeurs : 0,101 (à rejeter car $> C_i$) et $9,89 \cdot 10^{-4}$

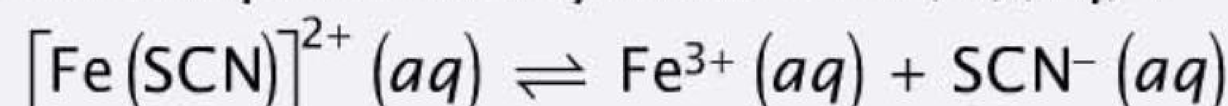
$$\rightarrow [\text{Complexe}]_{éq} = x = 9,89 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$$

Cette dernière concentration est bien supérieure à la concentration minimale nécessaire pour observer le complexe coloré rouge ($5,00 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$).

b) Pour décolorer la solution, des ions cyanure sont ajoutés à celle-ci.

Deux équilibres entrent en jeu :

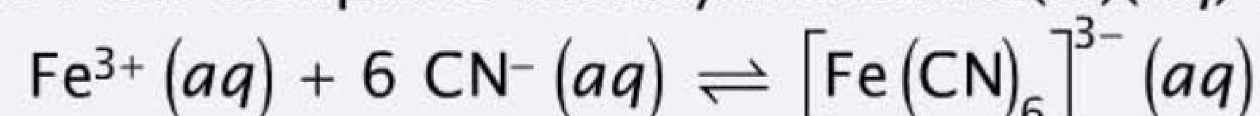
- l'équilibre de dissociation du complexe thiocyanato-*S*-fer(III)(*aq*) :



$$[Fe(SCN)]^{2+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq)$$

Cet équilibre est caractérisé par une constante de dissociation du complexe : $K_d = \frac{1}{K_f} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ (voir table 9 des tables de constantes) ;

- l'équilibre de formation de l'ion complexe hexacyanoferrate(III)(*aq*) :



$$Fe^{3+}(aq) + 6\ CN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}(aq)$$

Cet équilibre est caractérisé par une constante de formation du complexe : $K_f = 1,0 \cdot 10^{31}$ (voir table 9 des tables de constantes).

En combinant ces deux équilibres, l'équation globale suivante est obtenue :



$$[Fe(SCN)]^{2+}(aq) + 6\ CN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + SCN^-(aq)$$

La constante de cet équilibre vaut : $K_{éq} = K_d \cdot K_f = 1,1 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \cdot 10^{31} = 1,1 \cdot 10^{28}$



Conseil méthodologique

Voir QCM 22.

La constante d'équilibre étant très élevée, la réaction peut être considérée comme complète et le complexe formé est particulièrement stable.

La concentration minimale en complexe à atteindre pour observer une décoloration est de $5,00 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$ → comme le volume de la solution est de 1,0 L : $n_{[Fe(SCN)]^{2+}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$ mol

Établissons un tableau d'avancement :

	$C_{[Fe(SCN)]^{2+}(aq)}$ **(mol·L⁻¹)**	$C_{CN^-(aq)}$ **(mol·L⁻¹)**	$C_{[Fe(CN)_6]^{3-}(aq)}$ **(mol·L⁻¹)**	$C_{SCN^-(aq)}$ **(mol·L⁻¹)**
Départ	$9,89 \cdot 10^{-4}$	$6x$	–	–
À l'équilibre	$5,00 \cdot 10^{-5} = 9,89 \cdot 10^{-4} - x$ $\rightarrow x = 9,39 \cdot 10^{-4}$	~ 0	x	x

$$\rightarrow [CN^-] = 6x = 6 \times 9,39 \cdot 10^{-4} = 5,63 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

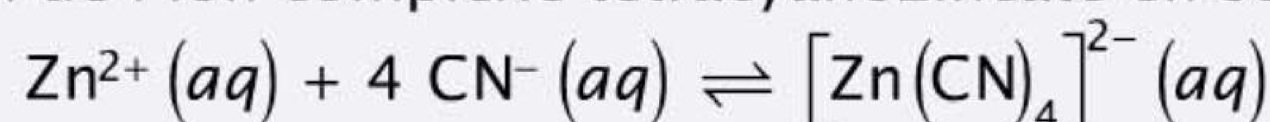
Comme le volume de solution est de 1,0 L : $n_{CN^-} = 5,63 \cdot 10^{-3}$ mol

Copyright © 2017 Dunod.

Or, d'après l'équation globale, $n_{CN^-} = n_{NaCN} = 5,63 \cdot 10^{-3}$ mol

$m_{NaCN} = n_{NaCN} \cdot M_{NaCN} = 5,63 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \times 49,01\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,276\ \text{g} = 276\ \text{mg}$

22. L'équilibre de formation de l'ion complexe tétracyanozincate en solution aqueuse est :



$$Zn^{2+}(aq) + 4\ CN^-(aq) \rightleftharpoons \left[Zn(CN)_4\right]^{2-}(aq)$$

Cet équilibre est caractérisé par une constante de formation du complexe :

$$K_f = \frac{\left[\text{Complexe}\right]_{éq}}{\left[Zn^{2+}\right]_{éq} \cdot \left[CN^-\right]_{éq}^4} = 2,1 \cdot 10^{19} \text{ (voir table 9 des tables de constante).}$$

Établissons un tableau d'avancement pour déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre :

	$C_{Zn^{2+}(aq)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{CN^-(aq)}$ (mol · L⁻¹)	$C_{[Zn(CN)_4]^{2-}(aq)}$ (mol · L⁻¹)
Départ	–	–	0,10
À l'équilibre	x	$4x$	$0,10 - x$

$$K_f = \frac{\left[\text{Complexe}\right]_{éq}}{\left[Zn^{2+}\right]_{éq} \cdot \left[CN^-\right]_{éq}^4} = 2,1 \cdot 10^{19} = \frac{(0,10 - x)}{(4x)^4 \times x}$$

Cette équation peut se simplifier en considérant que le nombre d'ions complexes dissociés à l'équilibre est très faible et négligeable devant le nombre d'ions complexes de départ ($x <<< 0,10$ mol · L⁻¹).

Dès lors, il vient : $K_f = 2,1 \cdot 10^{19} = \dfrac{0,10}{256\ x^5} \rightarrow x = 2,84 \cdot 10^{-5}$

La simplification effectuée est justifiée puisque $x = 2,84 \cdot 10^{-5}$ mol · L⁻¹ $<<<$ 0,10 mol · L⁻¹.

$$\rightarrow [Zn^{2+}]_{éq} = x = 2,84 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [CN^-]_{éq} = 4x = 1,14 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

23. a) L'équilibre de solubilité de $CuCrO_4$ est : $CuCrO_4(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre est :

$$K_s\ (CuCrO_4) = [Cu^{2+}]_{éq} \cdot [CrO_4^{2-}]_{éq} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ (voir table 8 des tables de constantes)}$$

Selon la lecture de l'équilibre de solubilité : si s moles de $CuCrO_4(s)$ sont solubilisées dans 1 L d'eau, il se libère s moles d'ions $Cu^{2+}(aq)$ et s moles d'ions $CrO_4^{2-}(aq)$. Dès lors, le produit de solubilité devient :

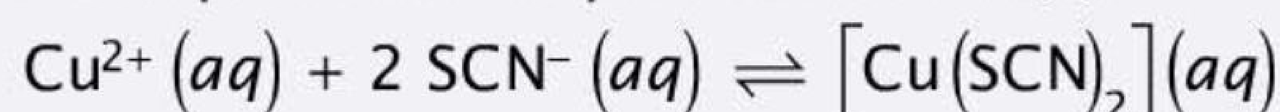
$$K_s\ (CuCrO_4) = [Cu^{2+}]_{éq} \cdot [CrO_4^{2-}]_{éq} = s \cdot s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{3,6 \cdot 10^{-6}} = 1,90 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) Lorsque du chromate de cuivre(II) est dissous dans du KSCN(aq), deux équilibres entrent en compétition :

- l'équilibre de solubilité du chromate de cuivre(II) : $CuCrO_4(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$

Le produit de solubilité associé à cet équilibre est : $K_s\ (CuCrO_4) = 3,6 \cdot 10^{-6}$ (voir table 8 des tables de constantes).

- l'équilibre de formation du complexe dithiocyanato-*S*-cuivre(II) :



$$Cu^{2+}(aq) + 2\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons \left[Cu(SCN)_2\right](aq)$$

Cet équilibre est caractérisé par une constante de formation du complexe :

$$K_f = 5,6 \cdot 10^3 \text{ (voir table 9 des tables de constantes)}$$

En combinant ces deux équilibres, l'équation globale suivante est obtenue :



$$CuCrO_4(s) + 2\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons \left[Cu(SCN)_2\right](aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

La constante de cet équilibre vaut : $K_{éq} = K_s \cdot K_f = 3,6 \cdot 10^{-6} \times 5,6 \cdot 10^3 = 0,02016$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Établissons un tableau d'avancement :

	$c_{CuCrO_4(s)}$ (mol·L^{-1})	$c_{SCN^-(aq)}$ (mol·L^{-1})	$c_{[Cu(SCN)_2](aq)}$ (mol·L^{-1})	$c_{CrO_4^{2-}(aq)}$ (mol·L^{-1})
Départ	Solide	0,10	–	–
À l'équilibre	Solide	0,10 – 2x	x	x

La constante d'équilibre de la réaction globale est :

$$K_{éq} = \frac{[\text{Complexe}]_{éq} \cdot [CrO_4^{2-}]_{éq}}{[SCN]_{éq}^2} \rightarrow 0,02016 = \frac{x^2}{(0,10 - 2x)^2}$$

$$\text{Donc, } \sqrt{0,02016} = \frac{x}{0,10 - 2x} \rightarrow x = 0,011$$

La solubilité du chromate de cuivre(II) dans une solution de thiocyanate de potassium (c'est-à-dire la concentration en ions chromate libérés) est donc : $s = [CrO_4^{2-}]_{éq} = x = 0,011$ mol·L^{-1}

La complexation des ions $Cu^{2+}(aq)$ favorise donc la dissolution du chromate de cuivre ($s > s$ dans l'eau pure).

c) D'après le tableau d'avancement, à l'équilibre, la concentration en ion thiocyanate est de $(0,10 - 2x)$ mol·L^{-1}. Or, $x = 0,011$ moL·L^{-1}.

Donc, à l'équilibre $[SCN^-] = (0,10 - 2 \times 0,011)$ mol·L^{-1} = 0,078 mol·L^{-1}

24. En ajoutant de l'ammoniac à une suspension de cyanure d'argent, deux équilibres entrent en compétition :

- l'équilibre de solubilité du cyanure d'argent : $AgCN(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + CN^-(aq)$

Cet équilibre est caractérisé par un produit de solubilité : $K_s = 6,0 \cdot 10^{-17}$ (voir table 8 des tables de constantes) ;

- l'équilibre de formation du complexe diammineargent : $Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(aq)$

Cet équilibre est caractérisé par une constante de formation du complexe : $K_f = 1,6 \cdot 10^7$ (voir table 9 des tables de constantes).

L'équation bilan de ces deux équilibres est donc : $AgCN(s) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + CN^-(aq)$

La constante de cet équilibre vaut : $K_{éq} = K_s \cdot K_f = 6,0 \cdot 10^{-17} \times 1,6 \cdot 10^7 = 9,6 \cdot 10^{-10}$

Au départ, la quantité de matière d'AgCN(s) mise en suspension vaut :

$$n_{AgCN} = \frac{m_{AgCN}}{M_{AgCN}} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3}\ \text{g}}{133,89\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,18 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}$$

Établissons un tableau d'avancement pour déterminer les quantités de matière des différentes espèces à l'équilibre :

	$n_{AgCN(s)}$ (mol)	$n_{NH_3(aq)}$ (mol)	$n_{[Ag(NH_3)_2]^+(aq)}$ (mol)	$n_{CN^-(aq)}$ (mol)
Départ	$4,18 \cdot 10^{-5}$	x	–	–
À l'équilibre	~ 0	$x - 2 \times 4,18 \cdot 10^{-5}$	$4,18 \cdot 10^{-5}$	$4,18 \cdot 10^{-5}$

$$K_{éq} = \frac{[\text{Complexe}]_{éq} \cdot [CN^-]_{éq}}{[NH_3]_{éq}^2} = 9,6 \cdot 10^{-10} = \frac{(4,18 \cdot 10^{-5})^2}{(x - 2 \times 4,18 \cdot 10^{-5})^2}$$

$$\text{Donc, } \sqrt{9,6 \cdot 10^{-10}} = \frac{4,18 \cdot 10^{-5}}{x - 2 \times 4,18 \cdot 10^{-5}}$$

La résolution de cette équation donne : $x = 1,35$ mol

Copyright © 2017 Dunod.

Pour un gaz parfait, une mole de gaz occupe un volume de 22,41 L à 0 °C et sous 1 atm (conditions normales).

$$\rightarrow V_{NH_3} = n_{NH_3} \times 22,41 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,35 \text{ mol} \times 22,41 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 30,26 \text{ L}$$

Remarque

Malgré une constante d'équilibre très petite ($9,6 \cdot 10^{-10}$), il a été possible de rendre la réaction totale en rajoutant un grand excès de NH_3 par rapport à AgCN. On a déplacé l'équilibre vers la droite (principe de Le Châtelier) et AgCN s'est dissous.

25. Lorsqu'une solution de thiosulfate de sodium est ajoutée à un précipité d'halogénure d'argent, deux équilibres entrent en compétition :

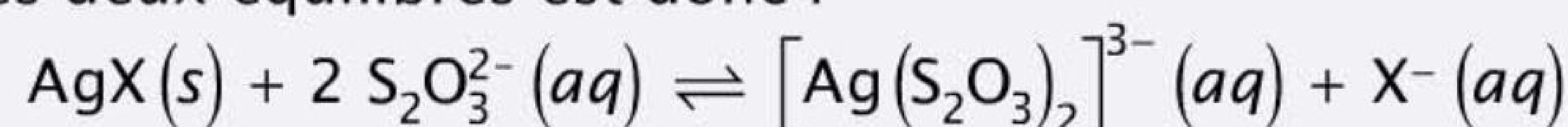
- l'équilibre de solubilité de l'halogénure d'argent : $AgX(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + X^-(aq)$, avec X = Cl ou Br (dans cet exercice).

Cet équilibre est caractérisé par le produit de solubilité K_s de l'halogénure d'argent considéré, à savoir AgCl(*s*) et AgBr(*s*) (voir table 8 des tables de constantes) ;

- l'équilibre de formation du complexe $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq)$: $Ag^+(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq)$

Cet équilibre est caractérisé par une constante de formation du complexe : $K_f = \dfrac{1}{K_d}$

L'équation bilan de ces deux équilibres est donc :



$$AgX(s) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + X^-(aq)$$

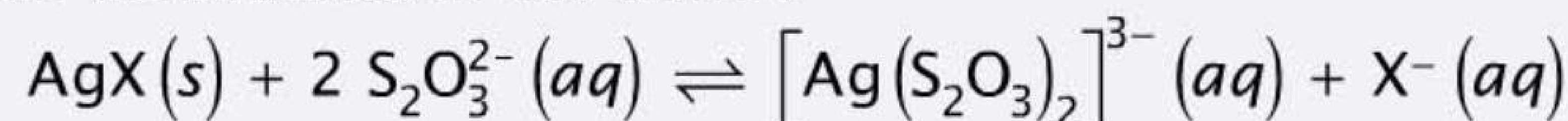
La constante de cet équilibre vaut : $K_{éq} = K_s \cdot \dfrac{1}{K_d}$

L'ajout de thiosulfate de sodium à une solution contenant un précipité d'halogénure d'argent, AgCl(*s*) ou AgBr(*s*), permet la dissolution de ce précipité, par formation de l'ion complexe $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq)$. Plus la constante d'équilibre de l'équation bilan sera élevée, plus l'halogénure d'argent sera solubilisé dans la solution de thiosulfate de sodium.

Comme K_s (AgCl) = $1,8 \cdot 10^{-10} > K_s$ (AgBr) = $5,4 \cdot 10^{-13} \rightarrow K_{éq}$ (AgCl) $> K_{éq}$ (AgBr) → Dans une solution aqueuse de thiosulfate de sodium, le chlorure d'argent sera plus soluble que le bromure d'argent.

Pour le vérifier, calculons la solubilité d'AgCl(*s*) et d'AgBr(*s*) dans la solution aqueuse de thiosulfate de sodium.

L'équilibre à prendre en considération est donc :



$$AgX(s) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + X^-(aq)$$

La solubilité d'AgX(*s*) sera en fait égale à la concentration en X^- ou à celle de $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ à l'équilibre.

Établissons un tableau d'avancement pour déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre :

	$C_{AgX(s)}$ (mol·L⁻¹)	$C_{S_2O_3^{2-}(aq)}$ (mol·L⁻¹)	$C_{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq)}$ (mol·L⁻¹)	$C_{X^-(aq)}$ (mol·L⁻¹)
Départ	Solide	0,500	–	–
À l'équilibre	Solide	0,500 – 2*x*	*x*	*x*

$$K_{éq} = \frac{[\text{Complexe}]_{éq} \cdot [X^-]_{éq}}{[S_2O_3^{2-}]^2_{éq}}$$

Dans le cas d'AgCl(*s*), $K_{éq} = K_s \cdot \dfrac{1}{K_d} = 1,8 \cdot 10^{-10} \times \dfrac{1}{5,7 \cdot 10^{-14}} = 3,2 \cdot 10^3$

L'équation à résoudre est donc $3,2 \cdot 10^3 = \dfrac{x^2}{(0,500 - x)^2} \rightarrow \sqrt{3,2 \cdot 10^3} = \dfrac{x}{0,500 - 2x}$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La résolution de cette équation donne $x = 0{,}248 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. La solubilité d'AgCl(*s*) dans une solution aqueuse de thiosulfate de sodium 0,500 $\text{mol} \cdot L^{-1}$ est donc de 0,248 $\text{mol} \cdot L^{-1}$.

Dans le cas d'AgBr(*s*), $K_{éq} = K_s \cdot \frac{1}{K_d} = 5{,}4 \cdot 10^{-13} \times \frac{1}{5{,}7 \cdot 10^{-14}} = 9{,}474$

L'équation à résoudre est donc $9{,}474 = \frac{x^2}{(0{,}500 - 2x)^2} \rightarrow \sqrt{9{,}474} = \frac{x}{0{,}500 - 2x}$

La résolution de cette équation donne $x = 0{,}215$. La solubilité d'AgBr(*s*) dans une solution aqueuse de thiosulfate de sodium 0,500 $\text{mol} \cdot L^{-1}$ est donc de 0,215 $\text{mol} \cdot L^{-1}$.

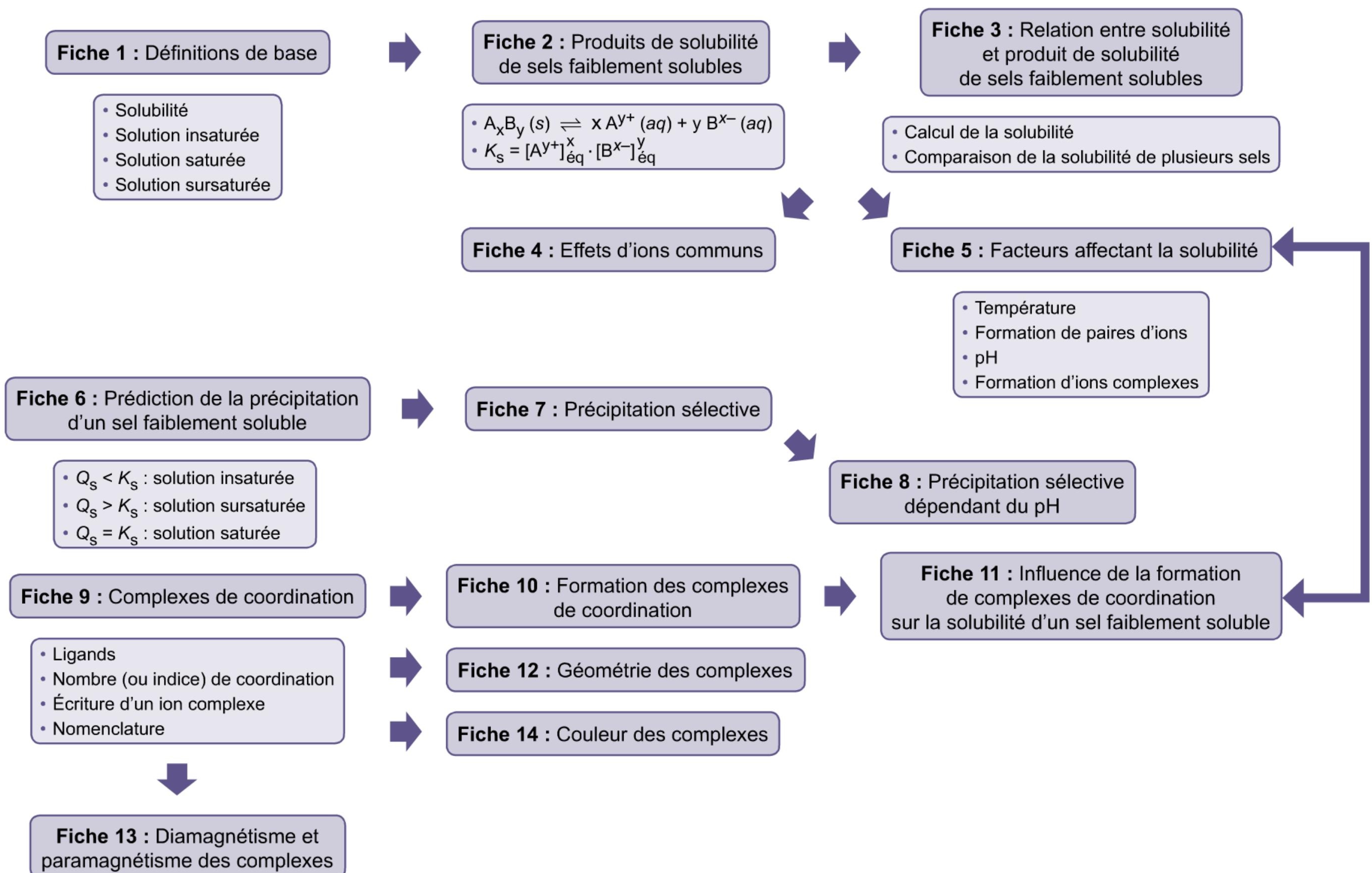
$$\rightarrow s\,(AgCl) > s\,(AgBr)$$

Copyright © 2017 Dunod.

Copyright © 2017 Dunod.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Schéma de synthèse : Les réactions de précipitation et de complexation



Copyright © 2017 Dunod.

Tables de constantes

5

- **Table 1 :** Principales constantes physiques et facteurs de conversion
- **Table 2 :** Règles de solubilité des électrolytes en solution aqueuse à 25 ºC
- **Table 3 :** Tension de vapeur de l'eau en fonction de la température
- **Table 4 :** Propriétés cryoscopiques et ébullioscopiques de quelques solvants
- **Table 5 :** Potentiels standard de réduction à 25 ºC
- **Table 6 :** Constantes d'acidité de certains acides faibles à 25 ºC
- **Table 7 :** Les indicateurs de pH
- **Table 8 :** Produits de solubilité des principaux composés en milieu aqueux à 25 ºC
- **Table 9 :** Constantes de formation de complexes en solution aqueuse à 25 ºC

Copyright © 2017 Dunod.

Table 1

Principales constantes physiques et facteurs de conversion

Principales constantes physiques

Nombre d'Avogadro	$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
	$= 0{,}082\ L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 96\ 485\ C \cdot mol^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$
Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 2{,}998 \cdot 10^{8}\ m \cdot s^{-1}$
Volume molaire d'un gaz parfait (TPN)	$V_M = 22{,}41\ L \cdot mol^{-1}$

Principaux facteurs de conversion

$T\ (K) = T\ (°C) + 273{,}15$

1 atm = 760 mmHg = 760 Torr = $1{,}013 \cdot 10^{5}$ Pa

1 bar = $1 \cdot 10^{5}$ Pa

1 L = $10^{-3}\ m^3$ = 1 dm^3

1 nm = $1 \cdot 10^{-9}$ m

1 pm = $1 \cdot 10^{-12}$ m

Masse volumique : $1\ g \cdot mL^{-1} = 1\ g \cdot cm^{-3} = 1\ kg \cdot dm^{-3} = 10^{3}\ kg \cdot m^{-3}$

Table 2

Règles de solubilité des électrolytes en solution aqueuse à 25 ºC

RÈGLES	EXCEPTIONS
1. Les nitrites (NO_2^-), nitrates (NO_3^-), acétates (CH_3COO^-), chlorates (ClO_3^-) et perchlorates (ClO_4^-) sont tous solubles.	1. L'acétate d'argent (CH_3COOAg) n'est que partiellement soluble.
2. Les composés des métaux alcalins et de l'ion ammonium (NH_4^+) sont tous solubles.	2. $KClO_4$ n'est que partiellement soluble.
3. Les fluorures (F^-), chlorures (Cl^-), bromures (Br^-) et iodures (I^-) sont généralement solubles.	3. Les halogénures d'Ag^+, Pb^{2+}, Cu^+ et Hg_2^{2+} sont insolubles, à l'exception de $PbCl_2$ qui est légèrement soluble. HgI_2 est insoluble.
4. Les sulfates (SO_4^{2-}) sont généralement solubles.	4. $PbSO_4$, $SrSO_4$ et $BaSO_4$ sont insolubles. $CaSO_4$, Ag_2SO_4 et Hg_2SO_4 sont partiellement solubles.

Copyright © 2017 Dunod.

5. Les carbonates (CO_3^{2-}), sulfites (SO_3^{2-}), chromates (CrO_4^{2-}), phosphites (PO_3^{3-}) et phosphates (PO_4^{3-}) sont généralement insolubles.	5. Les carbonates, sulfites, chromates, phosphites et phosphates des métaux alcalins et de NH_4^+ sont solubles (règle nº 2 prime). Li_3PO_4 n'est que partiellement soluble.
6. Les sulfures (S^{2-}) sont généralement insolubles.	6. Les sulfures des métaux alcalins et de NH_4^+ sont solubles (règle nº 2 prime). Les sulfures d'alcalino-terreux, Cr_2S_3 et Al_2S_3 se décomposent dans H_2O.
7. Les hydroxydes (OH^-) sont généralement insolubles.	7. Les hydroxydes des métaux alcalins et de NH_4^+ sont solubles (règle nº 2 prime). Les hydroxydes de Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} sont partiellement solubles.

Table 3

Tension de vapeur de l'eau en fonction de la température

T (ºC)	P_v^o (Torr)	*T* (ºC)	P_v^o (Torr)	*T* (ºC)	P_v^o (Torr)	*T* (ºC)	P_v^o (Torr)
0	4,58	26	25,2	51	97,2	76	301,4
1	4,93	27	26,7	52	102,1	77	314,1
3	5,68	28	28,3	53	107,2	78	327,3
4	6,10	29	30,0	54	112,5	79	341,0
5	6,54	30	31,8	55	118,0	80	355,1
6	7,01	31	33,7	56	123,8	81	369,7
7	7,51	32	35,7	57	129,8	82	384,9
8	8,04	33	37,7	58	136,1	83	400,6
9	8,61	34	39,9	59	142,6	84	416,8
10	9,21	35	42,2	60	149,4	85	433,6
11	9,84	36	44,6	61	156,4	86	450,9
12	10,5	37	47,1	62	163,8	87	468,7
13	11,2	38	49,7	63	171,4	88	487,1
14	12,0	39	52,4	64	179,3	89	506,1
15	12,8	40	55,3	65	187,5	90	525,8
16	13,6	41	58,3	66	196,1	91	546,0
17	14,5	42	61,5	67	205,0	92	567,0
18	15,5	43	64,8	68	214,2	93	588,6
19	16,5	44	68,3	69	223,7	94	610,9
20	17,5	45	71,9	70	233,7	95	633,9
21	18,6	46	75,6	71	243,9	96	657,6
22	19,8	47	79,6	72	254,6	97	682,1
23	21,1	48	83,7	73	265,7	98	707,3
24	22,4	49	88,0	74	277,2	99	733,2
25	23,8	50	92,5	75	289,1	100	760,0

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Table 4

Propriétés cryoscopiques et ébullioscopiques de quelques solvants

Solvants	T_{cong} (°C)	K_{cryos} (°C · kg · mol^{-1})	$T_{éb}$ (°C)	$K_{éb}$ (°C · kg · mol^{-1})
Acétone (CH_3COCH_3)	–95,3	2,40	56,2	1,71
Benzène (C_6H_6)	5,5	5,12	80,1	2,53
Eau (H_2O)	0	1,86	100,0	0,51
Ethanol (C_2H_5OH)	–117,3	1,99	78,5	1,22
Naphtalène ($C_{10}H_8$)	80	6,94	217,7	5,80

Table 5

Potentiels standard de réduction à 25 °C

Demi-réaction	$E°$ (V)
Aluminium	
$Al^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons Al(s)$	–1,66
Antimoine	
$Sb_2O_5(s) + 6\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightleftharpoons 2\ SbO^+(aq) + 3\ H_2O(l)$	+0,58
Argent	
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,80
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-(aq)$	+0,07
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
$Ag_2S(s) + e^- \rightleftharpoons 2\ Ag(s) + S^{2-}(aq)$	–0,71
$Ag_2CrO_4(s) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ Ag(s) + CrO_4^{2-}(aq)$	+0,45
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-(aq)$	–0,15
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq)$	+0,02
$[Ag(CN)_2]^-(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2\ CN^-(aq)$	–0,31
$[Ag(NH_3)_2]^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2\ NH_3(aq)$	–0,37
Arsenic	
$H_3AsO_4(aq) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3(aq) + H_2O(l)$	+0,58
Azote	
$N_2(g) + 5\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+(aq)$	–0,23
$HNO_2(aq) + H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O(l)$	+1,00
$NO_3^-(aq) + 3\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons HNO_2(aq) + H_2O(l)$	+0,94
Baryum	
$Ba^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	–2,91
Bismuth	
$BiO^+(aq) + 2\ H^+(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O(l)$	+0,32
$[BiCl_4]^-(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4\ Cl^-(aq)$	+0,20

Copyright © 2017 Dunod.

Demi-réaction	*E*° (V)
Brome	
$Br_2(l) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Br^-(aq)$	+1,06
$Br_2(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Br^-(aq)$	+1,09
$BrO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) + 5\,e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,Br_2(l) + 3\,H_2O(l)$	+1,48
$BrO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) + 6\,e^- \rightleftharpoons Br^-(aq) + 3\,H_2O(l)$	+1,42
Cadmium	
$Cd^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0,40
Calcium	
$Ca^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2,87
Carbone	
$C_6H_4O_2(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2(s)$	+0,70
$2\,CO_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq)$	−0,49
Chlore	
$Cl_2(g) + 2\,e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq)$	+1,36
$HClO(aq) + H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,Cl_2(g) + H_2O(l)$	+1,61
$ClO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) + 5\,e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,Cl_2(l) + 3\,H_2O(l)$	+1,47
Chrome	
$Cr^{3+}(aq) + 3\,e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0,74
$Cr^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}(aq)$	−0,41
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$	+1,33
Cobalt	
$Co^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0,28
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq)$	+1,82
Cuivre	
$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,34
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$	+0,16
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,52
$Cu^{2+}(aq) + Cl^-(aq) + e^- \rightleftharpoons CuCl(s)$	+0,54
$Cu^{2+}(aq) + I^-(aq) + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	+0,86
$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-(aq)$	−0,18
Étain	
$Sn^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0,14
$Sn^{4+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	+0,15
Fer	
$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0,44
$Fe^{3+}(aq) + 3\,e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0,04
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0,77
Fluor	
$F_2(g) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,F^-(aq)$	+2,87
$F_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,HF(aq)$	+3,06
Hydrogène	
$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,00

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Demi-réaction	$E°$ (V)
$H_2O(l) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g) + OH^-(aq)$	–0,83
Iode	
$I_2(s) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ I^-(aq)$	+0,54
$I_2(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ I^-(aq)$	+0,62
$I_3^-(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons 3\ I^-(aq)$	+0,53
$ICl_2^-(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2(s) + 2\ Cl^-(aq)$	+1,06
$IO_3^-(aq) + 6\ H^+(aq) + 5\ e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2(s) + 3\ H_2O(l)$	+1,20
$IO_3^-(aq) + 6\ H^+(aq) + 5\ e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2(aq) + 3\ H_2O(l)$	+1,20
$IO_3^-(aq) + 2\ Cl^-(aq) + 6\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightleftharpoons ICl_2^-(aq) + 3\ H_2O(l)$	+1,24
Magnésium	
$Mg^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	–2,37
Manganèse	
$Mn^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	–1,18
$Mn^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)$	+1,51
$MnO_2(s) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2\ H_2O(l)$	+1,22
$MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$	+1,51
$MnO_4^-(aq) + 4\ H^+(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2\ H_2O(l)$	+1,70
$MnO_4^-(aq) + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}(aq)$	+0,56
Mercure	
$Hg_2^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ Hg(l)$	+0,79
$2\ Hg^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq)$	+0,92
$Hg^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	+0,85
$Hg_2Cl_2(s) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ Hg(l) + 2\ Cl^-(aq)$	+0,28
$Hg_2I_2(s) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ Hg(l) + 2\ I^-(aq)$	–0,04
$Hg_2SO_4(s) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ Hg(l) + SO_4^{2-}(aq)$	+0,62
Nickel	
$Ni^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	–0,23
Or	
$Au^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1,69
$Au^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1,50
Oxygène	
$H_2O_2(l) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ H_2O(l)$	+1,78
$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightleftharpoons 2\ H_2O(l)$	+1,23
$O_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2O_2(l)$	+0,70
$O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^- \rightleftharpoons 4\ OH^-(aq)$	+0,40
$O_3(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	+2,07
Palladium	
$Pd^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	+0,95
Plomb	
$Pb^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	–0,13
$PbO_2(s) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ H_2O(l)$	+1,46
$PbSO_4(s) + 2\ e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	–0,36

Copyright © 2017 Dunod.

Demi-réaction	$E°$ (V)
Potassium	
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	–2,92
Sélénium	
$SeO_4^{2-}(aq) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3(aq) + H_2O(l)$	+1,15
Sodium	
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	–2,71
Soufre	
$S(s) + 2\ e^- \rightleftharpoons S^{2-}(aq)$	–0,48
$S(s) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+0,14
$H_2SO_3(aq) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightleftharpoons S(s) + 3\ H_2O(l)$	+0,45
$SO_4^{2-}(aq) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	+0,17
$S_4O_6^{2-}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ S_2O_3^{2-}(aq)$	+0,08
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ SO_4^{2-}(aq)$	+2,05
Thallium	
$Tl^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	–0,34
$Tl^{3+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Tl^+(aq)$	+1,25
Titane	
$Ti^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	–0,16
$Ti^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}(aq)$	–0,37
$TiO^{2+}(aq) + 2\ H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}(aq) + H_2O(l)$	+0,10
Uranium	
$UO_2^{2+}(aq) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons U^{4+}(aq) + 2\ H_2O(l)$	+0,33
Vanadium	
$V^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons V^{2+}(aq)$	–0,26
$VO^{2+}(aq) + 2\ H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons V^{3+}(aq) + H_2O(l)$	+0,36
$VO_2^+(aq) + 2\ H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	+1,00
Zinc	
$Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	–0,76

Table 6

Constantes d'acidité de certains acides faibles à 25 ºC

Acide	Formule	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Acide acétique	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Acide benzoïque	C_6H_5COOH	$6,2 \cdot 10^{-5}$		
Acide butanoïque	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$		
Acide chloracétique	$ClCH_2COOH$	$1,3 \cdot 10^{-3}$		
Acide citrique	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Acide formique	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$		

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Acide	Formule	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Acide fumarique[1]	*E*-HOOCCH=CHCOOH	$8{,}8 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	
Acide glycolique	$HOCH_2COOH$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$		
Acide hydrazoïque	HN_3	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$		
Acide lactique	$CH_3CH(OH)COOH$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$		
Acide maléique[1]	*Z*-HOOCCH=CHCOOH	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$5{,}9 \cdot 10^{-7}$	
Acide malique	$HOOCCH(OH)CH_2COOH$	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-6}$	
Acide malonique	$HOOCCH_2COOH$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	
Acide mandélique	$C_6H_5CH(OH)COOH$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$		
Acide *o*-phtalique	$C_6H_4(COOH)_2$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$3{,}9 \cdot 10^{-6}$	
Acide oxalique	HOOCCOOH	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	
Acide picrique	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	$4{,}3 \cdot 10^{-1}$		
Acide propanoïque	CH_3CH_2COOH	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$		
Acide pyruvique	$CH_3COCOOH$	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$		
Acide salicylique	$C_6H_4(OH)COOH$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$		
Acide succinique	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	
Acide sulfamique	H_2NSO_3H	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$		
Acide tartrique	$HOOC(CHOH)_2COOH$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$	
Acide trichloracétique	Cl_3CCOOH	$3{,}0 \cdot 10^{-1}$		
Arséniate d'hydrogène	H_3AsO_4	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	$5{,}1 \cdot 10^{-12}$
Carbonate d'hydrogène	H_2CO_3	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$	
Chlorite d'hydrogène	$HClO_2$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$		
Chromate d'hydrogène	H_2CrO_4	$1{,}8 \cdot 10^{-1}$	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$	
Cyanure d'hydrogène	HCN	$6{,}2 \cdot 10^{-10}$		
Fluorure d'hydrogène	HF	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$		
Hypochlorite d'hydrogène	HClO	$4{,}0 \cdot 10^{-8}$		
Iodate d'hydrogène	HIO_3	$1{,}7 \cdot 10^{-1}$		
Ion ammonium	NH_4^+	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$		
Ion anilinium	$C_6H_5NH_3^+$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$		
Ion diméthylammonium	$(CH_3)_2NH_2^+$	$1{,}8 \cdot 10^{-11}$		
Ion éthylammonium	$C_2H_5NH_3^+$	$2{,}2 \cdot 10^{-11}$		
Ion éthylènediammonium	$^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	
Ion hydrazinium	$H_2NNH_3^+$	$8{,}0 \cdot 10^{-9}$		
Ion hydroxylammonium	$HONH_3^+$	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$		
Ion méthylammonium	$CH_3NH_3^+$	$2{,}2 \cdot 10^{-11}$		
Ion pipéridinium	$C_5H_{11}NH^+$	$7{,}7 \cdot 10^{-12}$		
Ion pyridinium	$C_5H_5NH^+$	$5{,}9 \cdot 10^{-6}$		
Ion triméthylammonium	$(CH_3)_3NH^+$	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$		
Nitrite d'hydrogène	HNO_2	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$		
Periodate d'hydrogène	HIO_4	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$		
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	$2{,}4 \cdot 10^{-12}$		
Phénol	C_6H_5OH	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$		

1 *E* et *Z* proviennent de la nomenclature des stéréoisomères de la double liaison C=C en chimie organique.

Copyright © 2017 Dunod.

Acide	Formule	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Phosphate d'hydrogène	H_3PO_4	$6{,}9 \cdot 10^{-3}$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	$4{,}8 \cdot 10^{-13}$
Phosphite d'hydrogène	H_3PO_3	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	
Sulfate d'hydrogène	H_2SO_4	Acide fort	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	
Sulfite d'hydrogène	H_2SO_3	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	
Sulfure d'hydrogène	H_2S	$8{,}9 \cdot 10^{-8}$	$1{,}0 \cdot 10^{-19}$	
Thiocyanate d'hydrogène	HSCN	0,13		
Thiosulfate d'hydrogène	$H_2S_2O_3$	0,3	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	

Table 7

Les indicateurs de pH

Indicateurs	Couleur de la forme acide	Zone de pH	pK_{ind}	Couleur de la forme basique
Bleu de thymol (acide)	Rouge	1,2 – 2,8	1,7	Jaune
Méthylorange	Rouge	3,2 – 4,4	3,4	Jaune
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0 – 4,6	3,9	Bleu
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 – 5,4	4,7	Bleu
Rouge de méthyle	Rouge	4,8 – 6,0	5,0	Jaune
Tournesol	Rouge	5,0 – 8,0	6,5	Bleu
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 – 7,6	7,1	Bleu
Rouge de phénol	Jaune	6,6 – 8,0	7,9	Rouge
Bleu de thymol (basique)	Jaune	8,0 – 9,6	8,9	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 – 10,0	9,4	Rose
Jaune d'alizarine *R*	Jaune	10,1 – 12,0	11,2	Rouge
Alizarine	Rouge	11,0 – 12,4	11,7	Violet

Table 8

Produits de solubilité des principaux composés en milieu aqueux à 25 ºC

Composé	Équilibre de solubilité	K_S
Bromures		
AgBr	$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$	$5{,}4 \cdot 10^{-13}$
CuBr	$CuBr(s) \rightleftharpoons Cu^+(aq) + Br^-(aq)$	$6{,}3 \cdot 10^{-9}$
Hg_2Br_2	$Hg_2Br_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2\,Br^-(aq)$	$6{,}4 \cdot 10^{-23}$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Composé	Équilibre de solubilité	K_S
$HgBr_2$	$HgBr_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + 2\ Br^-(aq)$	$6,2 \cdot 10^{-20}$
$PbBr_2$	$PbBr_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ Br^-(aq)$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
Carbonates		
Ag_2CO_3	$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$8,5 \cdot 10^{-12}$
$BaCO_3$	$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$2,6 \cdot 10^{-9}$
$CaCO_3$	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$3,4 \cdot 10^{-9}$
$CdCO_3$	$CdCO_3(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$CoCO_3$	$CoCO_3(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
$CuCO_3$	$CuCO_3(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
$FeCO_3$	$FeCO_3(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$3,1 \cdot 10^{-11}$
Hg_2CO_3	$Hg_2CO_3(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$3,6 \cdot 10^{-17}$
$MgCO_3$	$MgCO_3(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$6,8 \cdot 10^{-6}$
$MnCO_3$	$MnCO_3(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$2,2 \cdot 10^{-11}$
$NiCO_3$	$NiCO_3(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$PbCO_3$	$PbCO_3(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$7,4 \cdot 10^{-14}$
$SrCO_3$	$SrCO_3(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
$ZnCO_3$	$ZnCO_3(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
Chlorures		
$AgCl$	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
$AuCl_3$	$AuCl_3(s) \rightleftharpoons Au^{3+}(aq) + 3\ Cl^-(aq)$	$3,2 \cdot 10^{-25}$
$CuCl$	$CuCl(s) \rightleftharpoons Cu^+(aq) + Cl^-(aq)$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Hg_2Cl_2	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$	$1,4 \cdot 10^{-18}$
$PbCl_2$	$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$TlCl$	$TlCl(s) \rightleftharpoons Tl^+(aq) + Cl^-(aq)$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Chromates		
Ag_2CrO_4	$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$BaCrO_4$	$BaCrO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
$CaCrO_4$	$CaCrO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
$CuCrO_4$	$CuCrO_4(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Hg_2CrO_4	$Hg_2CrO_4(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$PbCrO_4$	$PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$2,8 \cdot 10^{-13}$
$SrCrO_4$	$SrCrO_4(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Cyanures		
$AgCN$	$AgCN(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + CN^-(aq)$	$6,0 \cdot 10^{-17}$
$CuCN$	$CuCN(s) \rightleftharpoons Cu^+(aq) + CN^-(aq)$	$3,5 \cdot 10^{-20}$
$Hg_2(CN)_2$	$Hg_2(CN)_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2\ CN^-(aq)$	$5,0 \cdot 10^{-40}$
$Zn(CN)_2$	$Zn(CN)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2\ CN^-(aq)$	$3,0 \cdot 10^{-16}$
Fluorures		
BaF_2	$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
CaF_2	$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$	$3,4 \cdot 10^{-11}$
LiF	$LiF(s) \rightleftharpoons Li^+(aq) + F^-(aq)$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
MgF_2	$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$	$5,2 \cdot 10^{-11}$

Copyright © 2017 Dunod.

Composé	Équilibre de solubilité	K_S
PbF_2	$PbF_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$	$3,3 \cdot 10^{-8}$
SrF_2	$SrF_2(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$	$4,3 \cdot 10^{-9}$
Hydroxydes		
Ag_2O	$Ag_2O(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + 2\ OH^-(aq)$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
$Al(OH)_3$	$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$	$1,3 \cdot 10^{-33}$
$Ba(OH)_2$	$Ba(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
$Cd(OH)_2$	$Cd(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$	$7,2 \cdot 10^{-15}$
$Co(OH)_2$	$Co(OH)_2(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$	$5,9 \cdot 10^{-15}$
$Co(OH)_3$	$Co(OH)_3(s) \rightleftharpoons Co^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$	$1,0 \cdot 10^{-43}$
$Cr(OH)_3$	$Cr(OH)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$	$6,3 \cdot 10^{-31}$
$Cu(OH)_2$	$Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$	$2,2 \cdot 10^{-20}$
$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$	$4,9 \cdot 10^{-17}$
$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$	$2,8 \cdot 10^{-39}$
$Mg(OH)_2$	$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$	$5,6 \cdot 10^{-12}$
$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$	$1,6 \cdot 10^{-13}$
$Ni(OH)_2$	$Ni(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$	$5,5 \cdot 10^{-16}$
$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$	$3,0 \cdot 10^{-17}$
Iodures		
AgI	$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$	$8,5 \cdot 10^{-17}$
CuI	$CuI(s) \rightleftharpoons Cu^+(aq) + I^-(aq)$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
Hg_2I_2	$Hg_2I_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$	$5,2 \cdot 10^{-29}$
HgI_2	$HgI_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$	$2,9 \cdot 10^{-29}$
PbI_2	$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$	$9,8 \cdot 10^{-9}$
Oxalates		
$Ag_2C_2O_4$	$Ag_2C_2O_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$	$5,4 \cdot 10^{-12}$
BaC_2O_4	$BaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
CaC_2O_4	$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CdC_2O_4	$CdC_2O_4(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
CuC_2O_4	$CuC_2O_4(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$	$4,4 \cdot 10^{-10}$
MgC_2O_4	$MgC_2O_4(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$	$4,8 \cdot 10^{-6}$
PbC_2O_4	$PbC_2O_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$	$8,5 \cdot 10^{-10}$
SrC_2O_4	$SrC_2O_4(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
ZnC_2O_4	$ZnC_2O_4(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
Phosphates		
Ag_3PO_4	$Ag_3PO_4(s) \rightleftharpoons 3\ Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$	$8,9 \cdot 10^{-17}$
$AlPO_4$	$AlPO_4(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + PO_4^{3-}(aq)$	$9,8 \cdot 10^{-21}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$Ba_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\ Ba^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$	$6,0 \cdot 10^{-39}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\ Ca^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$	$2,1 \cdot 10^{-33}$
$FePO_4$	$FePO_4(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + PO_4^{3-}(aq)$	$9,9 \cdot 10^{-29}$
$Mg_3(PO_4)_2$	$Mg_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\ Mg^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$Pb_3\ (PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\ Pb^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{-54}$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Composé	Équilibre de solubilité	K_S
$Zn_3(PO_4)_2$	$Zn_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\ Zn^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$	$9,1 \cdot 10^{-33}$
Sulfates		
Ag_2SO_4	$Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^{+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
$BaSO_4$	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$CaSO_4$	$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Hg_2SO_4	$Hg_2SO_4(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
$PbSO_4$	$PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
$RaSO_4$	$RaSO_4(s) \rightleftharpoons Ra^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$3,7 \cdot 10^{-11}$
$SrSO_4$	$SrSO_4(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
Sulfites		
Ag_2SO_3	$Ag_2SO_3(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^{+}(aq) + SO_3^{2-}(aq)$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
$BaSO_3$	$BaSO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_3^{2-}(aq)$	$5,0 \cdot 10^{-10}$
$CaSO_3$	$CaSO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_3^{2-}(aq)$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
Sulfures		
Ag_2S	$Ag_2S(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^{+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$6,3 \cdot 10^{-50}$
CdS	$CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$8,0 \cdot 10^{-27}$
CoS	$CoS(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$5,0 \cdot 10^{-22}$
Cu_2S	$Cu_2S(s) \rightleftharpoons 2Cu^{+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$2,0 \cdot 10^{-47}$
CuS	$CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$6,3 \cdot 10^{-36}$
FeS	$FeS(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$6,3 \cdot 10^{-18}$
HgS	$HgS(s) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$1,6 \cdot 10^{-52}$
MnS	$MnS(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$2,3 \cdot 10^{-13}$
NiS	$NiS(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$3,0 \cdot 10^{-20}$
PbS	$PbS(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$8,0 \cdot 10^{-28}$
SnS	$SnS(s) \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{-25}$
ZnS	$ZnS(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Table 9

Constantes de formation de complexes en solution aqueuse à 25 ºC

Équilibre de complexation	K_f
Composés ammoniaqués	
$Ag^{+}(aq) + 2\ NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^{+}(aq)$	$1,6 \cdot 10^{7}$
$Cd^{2+}(aq) + 6\ NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_6]^{2+}(aq)$	$2,6 \cdot 10^{5}$
$Co^{2+}(aq) + 6\ NH_3(aq) \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}(aq)$	$5,0 \cdot 10^{4}$
$Co^{3+}(aq) + 6\ NH_3(aq) \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}(aq)$	$4,6 \cdot 10^{33}$
$Cu^{2+}(aq) + 4\ NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$	$1,1 \cdot 10^{13}$
$Hg^{2+}(aq) + 4\ NH_3(aq) \rightleftharpoons [Hg(NH_3)_4]^{2+}(aq)$	$1,8 \cdot 10^{19}$

Copyright © 2017 Dunod.

Équilibre de complexation	K_f
$Ni^{2+}(aq) + 6\ NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq)$	$2,0 \cdot 10^{8}$
$Pt^{2+}(aq) + 6\ NH_3(aq) \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_6]^{2+}(aq)$	$2,0 \cdot 10^{35}$
$Zn^{2+}(aq) + 4\ NH_3(aq) \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq)$	$7,8 \cdot 10^{8}$
Cyanures	
$Ag^{+}(aq) + 2\ CN^{-}(aq) \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^{-}(aq)$	$5,3 \cdot 10^{18}$
$Au^{+}(aq) + 2\ CN^{-}(aq) \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^{-}(aq)$	$2,0 \cdot 10^{38}$
$Cd^{2+}(aq) + 4\ CN^{-}(aq) \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}(aq)$	$7,7 \cdot 10^{16}$
$Cu^{+}(aq) + 2\ CN^{-}(aq) \rightleftharpoons [Cu(CN)_2]^{-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{16}$
$Cu^{+}(aq) + 4\ CN^{-}(aq) \rightleftharpoons [Cu(CN)_4]^{3-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{29}$
$Fe^{2+}(aq) + 6\ CN^{-}(aq) \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{24}$
$Fe^{3+}(aq) + 6\ CN^{-}(aq) \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{31}$
$Zn^{2+}(aq) + 4\ CN^{-}(aq) \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-}(aq)$	$2,1 \cdot 10^{19}$
Halogénures	
$Al^{3+}(aq) + 4\ F^{-}(aq) \rightleftharpoons [AlF_4]^{-}(aq)$	$2,0 \cdot 10^{8}$
$Al^{3+}(aq) + 6\ F^{-}(aq) \rightleftharpoons [AlF_6]^{3-}(aq)$	$2,5 \cdot 10^{4}$
$Be^{2+}(aq) + 4\ F^{-}(aq) \rightleftharpoons [BeF_4]^{2-}(aq)$	$1,3 \cdot 10^{13}$
$Sn^{4+}(aq) + 6\ F^{-}(aq) \rightleftharpoons [SnF_6]^{2-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{25}$
$Ag^{+}(aq) + 2\ Cl^{-}(aq) \rightleftharpoons [AgCl_2]^{-}(aq)$	$1,8 \cdot 10^{5}$
$Cu^{+}(aq) + 2\ Cl^{-}(aq) \rightleftharpoons [CuCl_2]^{-}(aq)$	$3,0 \cdot 10^{5}$
$Cu^{+}(aq) + 3\ Cl^{-}(aq) \rightleftharpoons [CuCl_3]^{2-}(aq)$	$5,0 \cdot 10^{5}$
$Cd^{2+}(aq) + 4\ Cl^{-}(aq) \rightleftharpoons [CdCl_4]^{2-}(aq)$	$6,3 \cdot 10^{2}$
$Hg^{2+}(aq) + 4\ Cl^{-}(aq) \rightleftharpoons [HgCl_4]^{2-}(aq)$	$5,0 \cdot 10^{15}$
$Pb^{2+}(aq) + 3\ Cl^{-}(aq) \rightleftharpoons [PbCl_3]^{-}(aq)$	$2,4 \cdot 10^{1}$
$Pt^{2+}(aq) + 4\ Cl^{-}(aq) \rightleftharpoons [PtCl_4]^{2-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{16}$
$Zn^{2+}(aq) + 4\ Cl^{-}(aq) \rightleftharpoons [ZnCl_4]^{2-}(aq)$	$1,6$
$Ag^{+}(aq) + 2\ Br^{-}(aq) \rightleftharpoons [AgBr_2]^{-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{11}$
$Cu^{+}(aq) + 2\ Br^{-}(aq) \rightleftharpoons [CuBr_2]^{-}(aq)$	$8,0 \cdot 10^{5}$
$Hg^{2+}(aq) + 4\ Br^{-}(aq) \rightleftharpoons [HgBr_4]^{2-}(aq)$	$3,0 \cdot 10^{4}$
$Ag^{+}(aq) + 2\ I^{-}(aq) \rightleftharpoons [AgI_2]^{-}(aq)$	$1,0 \cdot 10^{11}$
$Cd^{2+}(aq) + 4\ I^{-}(aq) \rightleftharpoons [CdI_4]^{2-}(aq)$	$2,0 \cdot 10^{6}$
$Cu^{+}(aq) + 2\ I^{-}(aq) \rightleftharpoons [CuI_2]^{-}(aq)$	$8,0 \cdot 10^{8}$
$Hg^{2+}(aq) + 4\ I^{-}(aq) \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-}(aq)$	$1,9 \cdot 10^{30}$
$Pb^{2+}(aq) + 4\ I^{-}(aq) \rightleftharpoons [PbI_4]^{2-}(aq)$	$3,0 \cdot 10^{4}$
Hydroxydes	
$Al^{3+}(aq) + 4\ OH^{-}(aq) \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^{-}(aq)$	$3,0 \cdot 10^{33}$
$Co^{2+}(aq) + 4\ OH^{-}(aq) \rightleftharpoons [Co(OH)_4]^{2-}(aq)$	$5,0 \cdot 10^{9}$
$Cu^{2+}(aq) + 4\ OH^{-}(aq) \rightleftharpoons [Cu(OH)_4]^{2-}(aq)$	$1,3 \cdot 10^{16}$
$Pb^{2+}(aq) + 3\ OH^{-}(aq) \rightleftharpoons [Pb(OH)_3]^{-}(aq)$	$8,0 \cdot 10^{13}$
$Sn^{2+}(aq) + 3\ OH^{-}(aq) \rightleftharpoons [Sn(OH)_3]^{-}(aq)$	$3,0 \cdot 10^{25}$
$Zn^{2+}(aq) + 4\ OH^{-}(aq) \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$	$2,0 \cdot 10^{20}$
Oxalates	
$Co^{2+}(aq) + 3\ C_2O_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons [Co(C_2O_4)_3]^{4-}(aq)$	$4,5 \cdot 10^{6}$

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Équilibre de complexation	K_f
$Fe^{3+}(aq) + 3\ C_2O_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}(aq)$	$3{,}3 \cdot 10^{20}$
Thiocyanates	
$Ag^+(aq) + 4\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Ag(SCN)_4]^{3-}(aq)$	$1{,}2 \cdot 10^{10}$
$Cd^{2+}(aq) + 4\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Cd(SCN)_4]^{2-}(aq)$	$1{,}0 \cdot 10^{3}$
$Co^{2+}(aq) + 4\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Co(SCN)_4]^{2-}(aq)$	$1{,}0 \cdot 10^{3}$
$Cu^{2+}(aq) + 2\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Cu(SCN)_2](aq)$	$5{,}6 \cdot 10^{3}$
$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq)$	$8{,}9 \cdot 10^{2}$
$Fe^{3+}(aq) + 3\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)_3](aq)$	$2{,}0 \cdot 10^{6}$
$Hg^{2+}(aq) + 4\ SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Hg(SCN)_4]^{2-}(aq)$	$5{,}0 \cdot 10^{21}$
Thiosulfates	
$Ag^+(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq)$	$2{,}9 \cdot 10^{13}$

Copyright © 2017 Dunod.

Index

A

accumulateur 121
acide polyfonctionnel 220
acide faible 192
acide fort 192
acidité 186
ampèremètre 105
ampères 103
amphiphile 12
ampholyte 183
anode 100
Arrhénius 180

B

base faible 192
base forte 192
base polyfonctionnelle 220
basicité 186
batterie 121
Brønsted-Lowry 180

C

capacité calorifique 10
caractère amphotère 183
cathode 100
cellule galvanique 99
champ faible 308
champ fort 309
charge d'un électron 120
charge électrique totale 103
chélate 299
complexe de coordination 298
composé insoluble 285
composé non polaire 12
composé polaire 12
concentration équivalente 23
concentration massique 18
concentration molaire 18
constante d'acidité 187
constante d'autoprotolyse 184
constante de basicité 188
constante de formation du complexe 301
constante d'équilibre 112, 294
constante diélectrique 11
constante d'ionisation 187, 188
couleur des complexes 307
couple acido-basique 188
courant électrique 99
courbe de titrage 207, 210, 213, 221, 226

D

degré d'ionisation 36, 193
demi-élément 100
diagramme de phases 30
dialyse 38
diamagnétisme 306
dismutation 87
dissolution des solides ioniques 16

E

effet d'ions communs 290
électrodéposition 120
électrolyse 118
électrolyte faible 13
électrolyte fort 13
équation de Henderson-Hasselbalch 202
équation de Nernst 111
équilibre de précipitation 284
équilibre dynamique 285
équivalence 207
état d'oxydation 83

F

facteur affectant la solubilité 291
Faraday 104
force d'un acide 186
force d'une base 188
force électromotrice 103
fraction massique 20
fraction molaire 19

G

géométrie des complexes 304

H

hémolyse 37

I

indicateur acido-basique 217
indicateur coloré 217
indice de coordination 299
interactions de Van der Waals 15
interactions ioniques 14
interactions moléculaires 14
ion complexe 293
ion spectateur 89

L

Lewis 180
ligand 293
loi cryoscopique 33
loi de Henry 22
loi de Raoult 28
loi de van't Hoff 34
loi ébullioscopique 32

M

magnétisme 306
magnétons de Bohr 306
masse volumique – densité 10
mélange 8
métal de transition 298
méthode globale 91
méthode par demi-équations 87
micelles 12
molalité 20
molarité 18

Copyright © 2017 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

N

nombre de coordination 299
nombre d'oxydation 83
non-électrolyte 13
normalité 23

O

osmolarité 34
osmose 33
oxydant 82
oxydation 82

P

paire d'ions 292
paramagnétisme 306
pH 185
pile de concentration 117
pile voltaïque 99
plasmolyse 37
points de fusion
et d'ébullition 11
polarité 9
polyacide 220
polybase 220
pont ionique 100
pont salin 100
ponts hydrogène 8
potentiel de Galvani 105
potentiel d'électrode 103
potentiel électrique 100
potentiel standard absolu 105
pourcentage de dissociation 193
pouvoir de solvatation 16
précipitation complète 295
précipitation sélective 295
précipité 284
pression de vapeur 27
pression osmotique 33, 34
produit de solubilité 286
produit ionique 184
propriété colligative 31

Q

quotient réactionnel 114, 294

R

réactions couplées 87
réaction spontanée 99
réducteur 82
règle des 5 % 196, 321
règle du gamma 108
relation tonométrique 31

S

sels 190
solubilité 17, 284
soluté 8
soluté miscible 20
soluté non miscible 21
solution 8
solution hypertonique 37
solution hypotonique 37
solution isotonique 37
solution saturée 17, 284
solution tampon 201
solvant 8
solvant non polaire 8
solvant polaire 8
solvant polaire aprotique 8
solvant polaire protique 8

T

taux de dissociation 36
tension 103
tension de vapeur 27
théorie du champ cristallin 307
titrage potentiométrique 210
transfert d'électrons 82
transfert de protons 181
turgescence 37

V

variation d'enthalpie standard de
fusion 12
variation d'enthalpie standard de
vaporisation 12
voltage de la pile 103
voltmètre 103, 106

Z

zone de virage 219